

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**Vesna Bijelić**

**DIPLOMSKI RAD**

**Zagreb, srpanj 2017.**

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**Vesna Bijelić**

**Priprava i svojstva ugljikove nanocjevčice/PCL  
nanokompozita**

**DIPLOMSKI RAD**

**Voditelj rada: Prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić**

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

**Prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić**

**Doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula**

**Izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos**

**Zagreb, srpanj 2017.**

## ***Zahvala***

*Mentorici prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić zahvaljujem na izabranoj temi, stručnom vodstvu i savjetima za izradu diplomskog rada.*

*Zahvaljujem se asistentici mag.ing.oecoling. Ani Peršić na pomaganju u eksperimentalnom djelu.*

*Zahvaljujem se obitelji na pruženoj podršci, te prijateljima koji su mi olakšali studiranje.*

## SAŽETAK

Polimerni nanokompoziti su kompoziti kod kojih se barem jedna faza nalazi u nanodimenzijama. Različiti polimeri kao što su termoplasti i elastomeri mogu se koristiti za proizvodnju polimernih nanokompozita. Nanopunila mogu poboljšati mehanička svojstva samih polimernih materijala ako su manjih dimenzija od 100 nm. Tema istraživanja ovog rada je utjecaj višestjenih ugljikovih nanocjevčica (*multiwalled carbon nanotubes* - MWCNT) na toplinska svojstva, proces kristalizacije, mehanička svojstva te na morfologiju čistog polikaprolaktona (PCL) i nanokompozita (PCL/CNT) s različitim udjelom nanocjevčica. Nanokompoziti PCL/CNT dobiveni su na dva načina, umješavanjem MWCNT u taljevinu PCL-a u Brabender gnjetilici i dodavanjem MWCNT u otopinu PCL-a i tetrahidrofurana (THF). Toplinska karakterizacija materijala provedena je tehnikama toplinske analize: diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC); dinamičko mehaničkom analizom (DMA). Mehanička svojstva ispitana su na mehaničkoj kidalici, a morfologija PCL i PCL/CNT nanokompozita snimljena je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM).

Dobiveni rezultati pokazali su da je bolji način pripreme nanokompozita PCL/CNT u Brabender gnjetilici u odnosu na otopinu PCL/THF.

**Ključne riječi:** polimerni nanokompoziti, polikaprolakton, ugljikove nanocjevčice, toplinska stabilnost, mehanička svojstva, toplinska svojstva, morfologija

## **ABSTRACT**

Polymer nanocomposites are composites in which at least one phase is expressed in nanometers. Different polymers such as thermoplastic and elastomers can be used for polymer nanocomposites preparation. Nanofillers can improve mechanical properties of polymer materials if they are smaller than 100nm. The aim of this study is the influence of multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) on thermal properties, crystallization process, mechanical properties and morphology of polycaprolactone (PCL) and nanocomposites (PCL/CNT) with different weight ratios of MWCNT. PCL/CNT nano-composites were obtained in two ways, first one was by mixing MWCNT in PCL melt in Brabender mixer and the second one was dissolving PCL in tetrahydrofuran (THF) and then adding MWCNT to solution. Thermal characterization was obtained by thermal analysis: differential scanning calorimetry (DSC); dynamic mechanical analysis (DMA). Mechanical properties were determined with universal testing machine. The morphology of PCL and PCL/CNT nanocomposites was recorded by scanning electron microscopy (SEM).

The obtained results were compared and showed that a better way of preparing PCL/CNT nanocomposites is in Brabender mixer than dissolving PCL in THF.

**Keywords:** polymer nanocomposites, carbon nanotubes, polycaprolactone, thermal stability, mechanical properties, thermal properties, morphology

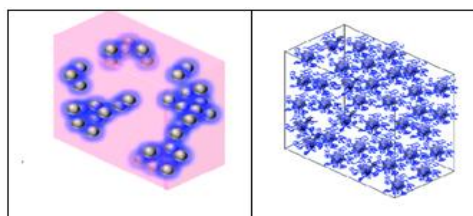
# Sadržaj

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO.....</b>	<b>2</b>
2.1. Polikaprolakton, PCL .....	2
2.1.1. Dobivanje polikaprolaktona, PCL .....	2
2.1.2. Topljivost polikaprolaktona, PCL.....	3
2.1.3. Biorazgradnja polikaprolaktona, PCL.....	3
2.1.4. Područje primjene polikaprolaktona, PCL.....	4
2.2. Ugljikove nanocjevčice, CNT .....	4
2.2.1. Podjela ugljikovih nanocjevčica, CNT .....	5
2.2.2. Područje primjene ugljikovih nanocjevčica, CNT.....	5
2.2.2.1. Primjena ugljikovih nanocjevčica (CNT) u regeneraciji koštanog tkiva .....	6
2.2.2.2. Primjena ugljikovih nanocjevčica u oralnoj medicini.....	6
2.2.3. Sinteza ugljikovih nanocjevčica, CNT .....	8
2.2.3.1. Električni luk .....	8
2.2.3.2. Laserska ablacija .....	9
2.2.3.3. Kemijska depozicija pare .....	9
2.3. Područje primjene PCL/CNT nanokompozita.....	10
2.4. Tehnike za karakterizaciju.....	10
2.4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC .....	10
2.4.1.1. Kompenzacijski diferencijalni pretražni kalorimetar .....	11
2.4.1.2. Diferencijalni pretražni kalorimetar s toplinskim tokom .....	11
2.4.2. Dinamička mehanika analiza .....	12
2.4.3. Mehanička kidalica .....	14
2.4.4. Pretražni elektronski mikroskop .....	14
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>15</b>
3.1. Materijali .....	15
3.2. Priprava PCL/CNT nanokompozita.....	15
3.3. Karakterizacija uzoraka .....	17
3.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija .....	17
3.3.2. Dinamička mehanička analiza .....	18
3.3.3. Mehanička kidalica .....	18
3.3.5. SEM analiza .....	19

<b>4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>20</b>
4.1. Morfologija PCL i PCL/CNT nanokompozita .....	20
4.2. Rezultati dobiveni diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom .....	23
4.2. Rezultati dinamičke mehaničke analize i mehaničke kidalice .....	33
<b>5. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>39</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>41</b>
<b>7. ŽIVOTOPIS.....</b>	<b>43</b>

## 1. UVOD

Područje nanotehnologije danas je jedno od najvažnijih područja istraživanja u većini tehničkih disciplina. Polimerni nanokompoziti su sustavi koji se sastoje od polimerne matrice (kontinuirana faza) i punila s najmanje jednom dimenzijom reda veličine nanometra (diskontinuirana faza). Na svojstva nanokompozita utječu svojstva polimerne matrice i svojstva punila. Svojstva punila ovise o udjelu i vrsti punila, veličini i raspodjeli veličina punila, specifičnoj površini punila, obliku čestica, te o interakcijama koje se uspostavljaju na međupovršini matrica/punilo. Zbog smanjenja dimenzije punila na nanoveličinu provedena su novija istraživanja na području kompozitnih materijala, te je omogućena bolja dispergiranoost i homogenost punila u kontinuiranoj polimernoj matrici. Kao polimerne matrice koriste se elastomeri, termoseti i termoplasti. Nanopunila mogu poboljšati mehanička svojstva samih polimernih materijala ako su manjih dimenzija od 100 nm. Dodatkom nanopunila mogu se dobiti i neka nova svojstva polimernog materijala kao što su električna vodljivost, izolacijska svojstva, elastičnost, izvrsna čvrstoća, te može doći do promjene boje. Nanopunila povećavaju stupanj kristalnosti jer djeluju kao centar nukleacije u polimeru, a samim time djeluju i na toplinska svojstva materijala, odnosno poboljšavaju toplinsku stabilnost polimera. Polimerni nanokompoziti mogu biti pripremljeni na različite načine kao što su In situ polimerizacija ili otapanjem u otapalu. Međutim, jedna od najznačajnijih metoda pripreme je umješavanje nanopunila u polimernu matricu u stanju taljevine (Brabender gnjetilica ili ekstruder), jer je to s gledišta potrošnje energije najisplativije. Međutim, nanokompoziti upravo zbog svoje veličine imaju mogućnost stvaranja aglomerata, koja onda djeluju kao loše mjesto u strukturi. Na slici 1 prikazane su strukture nanokompozita ((a) s prisutnim aglomeratima i (b) bez prisutnosti aglomerata). Polimerni nanokompoziti koriste se u automobilskej indrustriji, avioindustriji, elektroindustriji, a sve značajnija primjena im je i u medicini.<sup>1</sup>



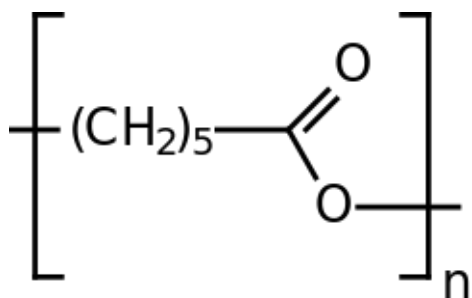
**Slika 1.** Prikaz strukture polimernog nanokompozita s<sup>2</sup> a) prisutnim aglomeratima; b) bez prisutnosti aglomerata.



## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Polikaprolakton, PCL

Polikaprolakton je sintetski biorazgradivi poliestar (slika 2) koji se proizvodi iz sirove nafte. Hidrofoban je semikristalan polimer što znači da mu se smanjuje kristalnost s povećanjem molekulske mase. Dobro svojstvo PCL-a je niska temperatura taljenja (59-64 °C) te velika moć umješavanja što mu proširuje područje primjene u biomedicini. Staklište polikaprolaktona je -60 °C. Polikaprolakton se lako oblikuje na nižim temperaturama. Prosječna molekulska masa polikaprolaktona je između 3000-80000 g/mol.

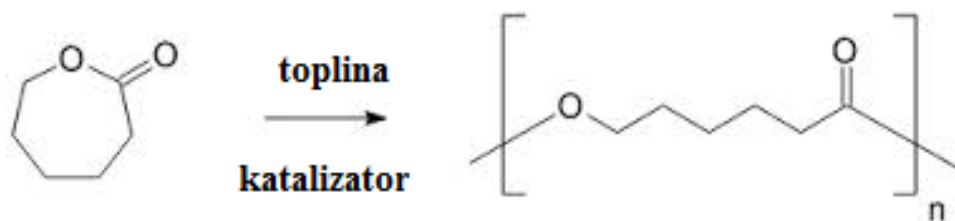


**Slika 2.** Strukturna formula polikaprolaktona<sup>3</sup>.

Polikaprolakton se primjenjuje u medicini kao implantant, kao ambalažni materijal te se koristi i kod pakiranja lijekova.

#### 2.1.1. Dobivanje polikaprolaktona, PCL

Polikaprolakton se dobiva ring-opening polimerizacijom (polimerizacija otvaranjem prstena, slika 3) iz  $\epsilon$ -kaprolaktona uz prisutnost raznovrsnih anionskih i kationskih katalizatora.<sup>3</sup>



**Slika 3.** Polimerizacija otvaranjem prstena.

### **2.1.2. Topljivost polikaprolaktona, PCL**

PCL je pri sobnoj temperaturi topljiv u kloroformu, diklormetanu, tetraklormetanu, benzenu, toluenu, cikloheksanu i 2-nitropropanu. Slabo se otapa u acetonu, 2-butanonu, etil-acetatu, dimetilformamidu, a netopljiv je u alkoholu, petroleju te eteru. PCL može biti dodan drugim polimerima da im se smanji krutost tj. poboljša elastičnost, kao i moć prijanjana.<sup>3</sup>

### **2.1.3. Biorazgradnja polikaprolaktona, PCL**

PCL se može razgraditi pomoću živih organizama (npr. bakterija i gljivica), ali nije razgradiv u životinjskom i ljudskom tijelu zbog nedostatka odgovarajućih enzima.

Biorazgradljivi polimeri, koji se koriste u kontroliranoj dostavi lijekova uglavnom se razgrađuju hidrolizom. Hidrolitička razgradnja poli ( $\alpha$ -hidroksi) estera može se provesti površinskom erozijom (razgradnjom) ili volumnom (bulk) erozijom. Razgradnja se odvija preko difuzijsko-reakcijskog procesa.

Površinska razgradnja ili erozija je hidrolitičko cijepanje polimerne mreže samo na površini. Do ovakve razgradnje dolazi kad je brzina hidrolitičkog cijepanja lanca i proizvodnja oligomera i monomera, koji difundiraju u okolinu, brža od prodiranja vode u masu (volumen) polimera. Rezultat je stanjivanje polimera tijekom vremena, bez utjecaja na molekulsku masu u unutarnjem volumenu (masi) polimera koja ostaje nepromijenjena tijekom cijelog perioda razgradnje. Prednost ove vrste erozije je predvidljivost procesa, pri čemu nastaju nosači za lijekove čija brzina oslobađanja može biti unaprijed određena.

Volumna razgradnja nastaje uslijed brzog prodiranja vode u cijelu masu polimera, dolazi do slučajnog hidrolitičkog cijepanja lanca što dovodi do smanjenja ukupne molekulske mase. U slučaju da molekule vode difundiraju u polimernu matricu, hidroliza lanca omogućuje monomerima i oligomerima difundiranje iz polimera te dolazi do postupne erozije i uspostavljanja ravnoteže ovog difuzijsko-reakcijskog postupka. Ako je ova ravnoteža onemogućena, mehanizam razgradnje mogao bi izazvati unutarnju auto-katalizu, preko karboksilnih i hidroksilnih nusproizvoda.

Dok površinski oligomeri i karboksilne skupine mogu slobodno difundirati u okolinu (površinska erozija), u slučaju razgradnje u volumenu (masi) unutarnja koncentracija autokatalitičkih produkata može proizvesti kiselinske nusproizvode zbog nakupljana karboksilnih skupina koje su nastale tijekom esterskog cijepanja veze. Ubrzava se unutarnja razgradnja u odnosu na površinsku razgradnju pri čemu vanjski sloj ima veću molekulsku masu, a unutrašnjost nižu molekulsku masu.

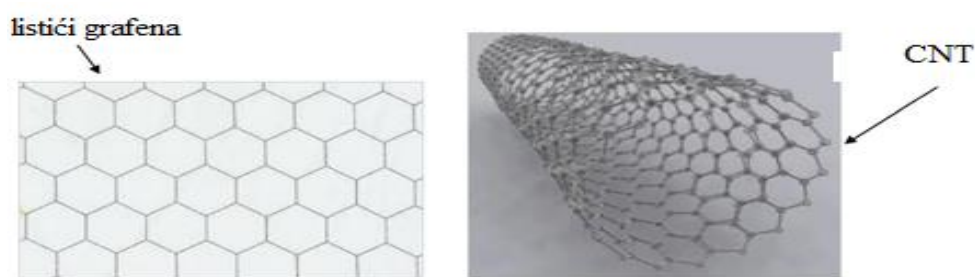
Mehanizam razgradnje na taj način postaje definiran bimodalnom raspodjelom molekulske mase. Kada unutarnji oligomeri postanu dovoljno mali brzo difundiraju kroz vanjski sloj polimera pri čemu dolazi do gubitka težine i smanjenja brzine cijepanja lanaca. Brzo otpuštanje ovih oligomera i kiselinskih nusproizvoda može dovesti do upalnih reakcija u uvjetima *In vivo*. Nadalje, ako okolno tkivo nije u stanju pufera, promjena pH ili niske metaboličke aktivnosti može uzrokovati lokalni, privremeni poremećaj.<sup>3</sup>

#### 2.1.4. Područje primjene polikaprolaktona, PCL

Polikaprolakton je zbog svoje biorazgradnje zanimljiv materijal u mnogim područjima. Može se koristiti kao modifikator u procesima injekcijskog prešanja, ekstrudiranja itd. PCL ima veliko područje primjene i u medicini gdje se koristi kao premaz na kapsulama s kontroliranim otpuštanjem lijeka u tijelo, bioresorbirajućim šavovima, te se u stomatologiji može koristiti za punjenje korijenskih kanala zuba. Također se koristi u estetskoj medicini i kozmetici. Ubrizgava se u bore, nabore te simulira proizvodnju kolagena. Nedostatak primjene kod ubrizgavanja u bore je taj što djeluje ovisno o postupku samo 1-4 godine.

#### 2.2. Ugljikove nanocjevčice, CNT

Otkriće ugljikovih nanocjevčica (CNT) 1991. godine otvorilo je novo područje u znanosti o materijalima. CNT su oko 100 puta jače od čelika, a 6 puta manje mase, što im daje mogućnost korištenja kao ojačavala za mnoge materijale (slika 4).<sup>4</sup>

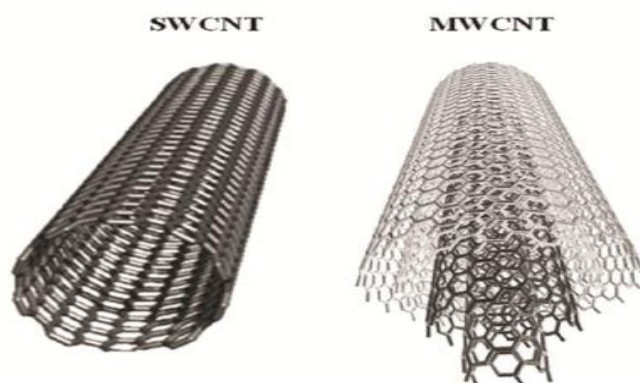


**Slika 4.** Prikaz ugljikove nanocjevčice nastale od rolanog listića grafena<sup>4</sup>.

### 2.2.1. Podjela ugljikovih nanocjevčica, CNT

Postoje dva osnovna tipa ugljikovih nanocjevčica (slika 5):

- Jednostjene ugljikove nanocjevčice (SWCNT) – izgledaju kao slamke
- Višestjene ugljikove nanocjevčice (MWCNT) - imaju više slojeva rastućeg promjera koji se nalaze na određenoj udaljenosti zbog međuatomskih sila.



**Slika 5.** Prikaz strukture jednostjenih ugljikovih nanocjevčica (SWCNT) i višestjenih ugljikovih nanocjevčica (MWCNT)<sup>5</sup>.

### 2.2.2. Područje primjene ugljikovih nanocjevčica, CNT

Ugljikove nanocjevčice najviše se primjenjuju za ojačavanje strukture polimerne matrice. Visoka čvrstoća i niska masa u kombinaciji s fleksibilnošću čini ih pogodnima za dodavanje u razne materijale. Ugljikove nanocjevčice imaju dobra električna vodljivost što ih čini potencijalnom zamjenom za bakrene žice, dok ih poluvodička svojstva čine kandidatima za sljedeću generaciju kompjuterskih čipova. Također se razmatraju kao potencijalni nosioci lijekova. Ugljikove nanocjevčice su izrazito biokompatibilni materijali, te upravo zbog svojih dobrih mehaničkih, toplinskih i električnih svojstva pronalaze svoju primjenu i u inženjerstvu koštanog tkiva te u oralnoj medicini.

Glavni nedostatak nanocjevčica je njihova sklonost aglomeraciji koja je uvjetovana visokom površinskom energijom, koja je pak uvjetovana njihovom veličinom.<sup>5,6</sup>

### **2.2.2.1. Primjena ugljikovih nanocjevčica (CNT) u regeneraciji koštanog tkiva**

Koštano tkivo vrlo je složene strukture koje se sastoji od komponenata koje mogu biti makro veličine (cm), pa sve do komponenata koje mogu biti u nanodimenzijama. Upravo ovakva struktura omogućava interakcije molekula velikih kvantiteta, kao što su proteini, te raznih stanica koje zatim kreiraju složenu mikrookolinu. Upravo zbog velike moći regeneracije, kosti se mogu oporaviti od loma bez da se vrše složene intervencije. Međutim, teški defekti kostiju zahtijevaju nadomjestak i operaciju, što predstavlja jako veliki problem i veliki izazov za same znanstvenike, ali i doktore. Nanotehnologija dopušta razvoj novih sustava koji oponašaju kompleksnu i hijerarhijsku strukturu prirodnog tkiva, te se upravo zbog toga primjenjuje u inženjerstvu koštanog tkiva. Vjeruje se da CNT u koštanom tkivu može funkcionirati kao kolagensko vlakno tijekom razvoja matrice kosti, te se na taj način kontrolira nukleacija kristala, te samim time i rast anorganske komponente. Istraživanja su dokazala da CNT potiče rast osteoblasta (stanica koja stvara matricu za stvaranje kosti).

Isto tako, istraživanja su pokazale da MWCNT inhibiraju resorpciju osteoblasta In vivo bez posljedice na kosti. Pošto CNT nisu biorazgradljive, ponašaju se kao inertna matrica u kojoj se stanice mogu razmnožiti i stvoriti novi živući materijal, stvarajući tako funkcionalnu kost.

Prethodna istraživanja pokazuju da su PCL/CNT nanokompoziti bili u mogućnosti potaknuti nukleaciju osteoblasta, te su na taj način mogli i stvoriti morfologiju stanice.<sup>6</sup>

### **2.2.2.2. Primjena ugljikovih nanocjevčica u oralnoj medicini**

Nema sumnje da je stomatologija jedna od glavnih grana medicina koja je pokazala veliko zanimanje za nanotehnologiju. Nanotehnologija se u oralnoj medicini koristi u stomatologiji za proizvodnju implantanata, u oralnoj kirurgiji, u ortodontskim pomagalicama, te isto tako za rekonstrukciju čeljusti. Biomaterijal kombiniran s CNT koristi se kao jedno od pomoćnih sredstava u oralnoj medicini.

Znanstvenik Mandel<sup>6</sup> i njegovi suradnici proučavali su kakav je utjecaj MWCNT kombiniran s natrijevim hijaluronatom (HY-MWCNT) na regeneraciju zubne šupljine kod štakora. Liječenje i regeneracija zubne šupljine s ovim nanomaterijalom povećava stvaranje trabekula (gredica) čak tri puta, te samim time povećava i broj stanica za nukleaciju, što nam omogućuje da pratimo kontrolirano proces liječenja. Isto tako, količina kolagena tip 1 povećana je za 46% u zubnoj šupljini koja je tretirana s nanomaterijalom nakon 7 dana. Ovo je jako važna spoznaja zbog toga što tijekom procesa liječenja kostiju kolagenska vlakna iz osteoida (organski

proton, nije mineral) dopuštaju taloženje kristala karboniranog hidroksiapatita koji je odgovoran za mineralizaciju koštane matrice. U ovom istraživanju nije dokazan toksični učinak.

Slična metoda provedena je u liječenju i regeneraciji zubne šupljine kod štakora pod uvjetima u kojima je regeneracija kosti ometana/spriječena. Dobro je poznato da dijabetes napada metabolizam kostiju tako što smanjuje formaciju ali i resorpciju, te samim time i produžuje proces regeneracije kostiju. Učinak HY-MWCNT ispitivan je na zubnoj šupljini štakora s dijabetesom tipa 1 izazavan streptozotocinom<sup>6</sup>. Uočeno je da je nakon 14 dana regeneracija kostiju zubne šupljine povećana 3,3 puta. Teretman je primjetno povećao formaciju trabekule, samim time i broj stanica nukleusa, dostižući tako vrijednosti koje su dobivene i kod štakora koji nisu imali dijabetes. Stoga je teretman s HY-MWCNT bio u mogućnosti uspostaviti regeneracijski proces u zubnoj šupljini kod štakora s dijabetesom. Ova dva istraživanja dokazala su kako nanomaterijal HY-MWCNT ima jako veliki potencijal u regeneracijskim procesima u stomatologiji. Na temelju ovih otkrića, znanstvenik Usui i njegovi suradnici doprinijeli su istraživanjima, tako što su implantirali MWCNT u različite kosti kod miševa<sup>6</sup>. Prvo su ugradili implantant MWCNT u lubanju miša, kako bi se vidjela koja je kompatibilnost kosti i implantata. Nakon prvog tjedna i nakon četvrtog tjedna nije bilo naznaka inkompatibilnosti. Zatim su ispitivali kakav utjecaj ima MWCNT na liječenje slomljene cjevanice, a rezultati su bili itekako dobri. Nakon 4 tjedna uočeno je da se formirala kost koja je slična prirodnoj kosti, te su time dokazali da ovaj nanomaterijal nije spriječio regeneraciju kostiju. Što je još važnije, MWCNT čestice potaknule su neposrednu kristalizaciju hidroksiapatita (HA) na njihovu površinu, ponašajući se kao jezgra za inicijalnu kristalizaciju HA.<sup>6</sup>

### 2.2.3. Sinteza ugljikovih nanocjevčica, CNT

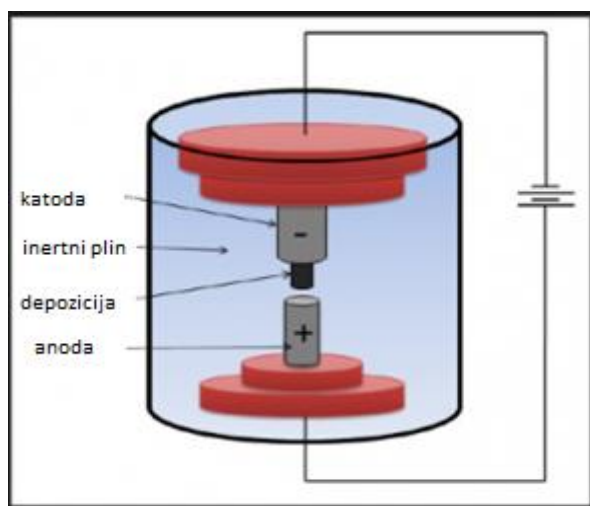
Kod sinteze ugljikovih nanocjevčica bitno je postići jednoliku duljinu i promjer nanocjevčica.

Razlikuju se tri su osnovne metode sinteze :

- električni luk
- laserska ablacija
- kemijska depozicija pare

#### 2.2.3.1. Električni luk

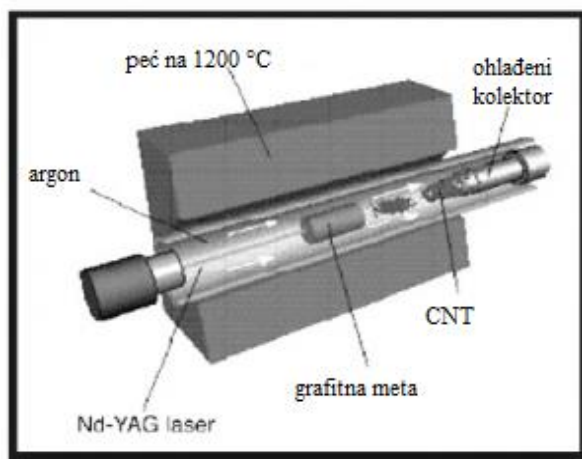
Kod sinteze električnim lukom (slika 6) komad ugljika se podvrgava visokom naponu koji grije ugljik te on isparava. Kako se para hladi nastaju nanocjevčice. Električni luk zahtijeva vakuum i korištenje inertnog plina. Čak se mogu dobiti i SWCNT ako se koriste pogodni metalni ioni. Iskorištenje metode je 30%.



**Slika 6.** Prikaz sinteze nanocjevčica električnim lukom<sup>7</sup>.

### 2.2.3.2. Laserska ablacija

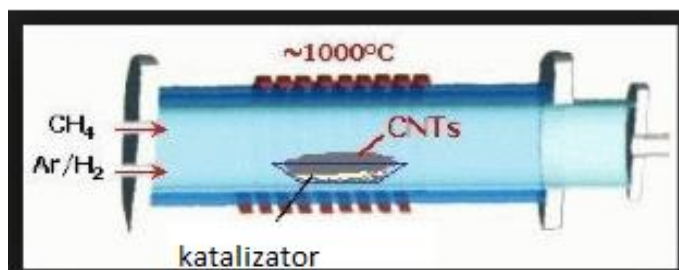
Na slici 7 prikazana je sinteza nanocjevčica laserskom ablacijom. Laserska ablacija radi na istom principu kao električni luk osim što se umjesto visokog napona za zagrijavanje koristi laser. Usmjereni i snažni laser koristi se za zagrijavanje i isparavanje ugljika. Prednost ove metode jest sposobnost reguliranja temperature i vremena pulsiranja. Zahvaljujući tome što se parametri sinteze mogu kontrolirati, može se postići iskorištenje od 70%.



**Slika 7.** Prikaz sinteze nanocjevčica laserskom ablacijom<sup>7</sup>.

### 2.3.3.3. Kemijska depozicija pare

Najjednostavnija je i najpopularnija sinteza ugljikovih nanocjevčica (slika 8). Ugljikovodik u obliku pare (obično metan ili etan) injektira se u visokotemperaturnu zonu peći. Viskotemperaturna zona peći sadrži supstrat na kojem je prethodno deponiran tanki film željeza, nikla ili kobalta koji je oblikovan na način da se u njemu pojavljuju otoci nanodimenzija. Oni kataliziraju rast nanocjevčica. Ključ cijelog procesa je katalizator te posebnu pozornost zahtijeva njegova depozicija. Ovom metodom mogu se proizvesti SWCNT i MWCNT.



**Slika 8.** Prikaz sinteze nanocjevčica kemijskom depozicijom pare<sup>8</sup>.

**Napomena:** svaka metoda zahtijeva katalizator.



## 2.3. Područje primjene PCL/CNT nanokompozita

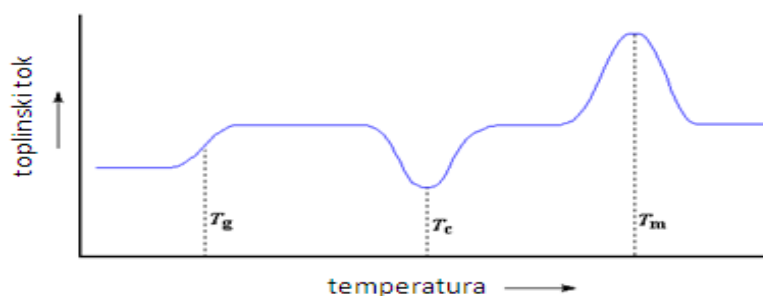
Biorazgradljivi PCL ima slaba mehanička svojstva, što znači da ima mali modul elastičnosti i vlačnu čvrstoću, te kao takav ne bi bio dobar za primjene u uvjetima nekih velikih opterećenja (primjena u ljudskim kostima). CNT pokazuje izuzetna mehanička svojstva, a to su izrazito veliki modul elastičnosti i izuzetna vlačna čvrstoća. Dodatkom CNT-a u PCL poboljšavaju se toplinska i mehanička svojstva PCL-a, čak i barijerna svojstva prema plinovima. Upravo zato se u većini slučajeva biorazgradivom PCL-u dodaju CNT. Takvi nanokompoziti imaju značajnu primjenu kao ortopedski pomagala. Može se dodavati i kao zamjenski dio u ljudskom skeletu.<sup>9</sup>

## 2.4. Tehnike za karakterizaciju

### 2.4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je tehnika kod koje se mjeri razlika toplinskog toka između ispitivanog i referentnog materijala tijekom izlaganja materijala kontroliranom temperaturnom programu i atmosferi. Razlika toplinskog toka nastaje kao posljedica promjene specifičnog toplinskog kapaciteta materijala ili topline tijekom transformacija kroz koje materijal prolazi tijekom zagrijavanja/hlađenja u kontroliranoj atmosferi. Mjerenje omogućuje kvantitativne i kvalitativne informacije o fizikalnim i kemijskim promjenama koje uključuju endotermne i egzotermne procese ili promjene toplinskog kapaciteta.

DSC analizom dobije se DSC krivulja iz koje se može odrediti staklište ( $T_g$ ), talište ( $T_m$ ), kristalište ( $T_c$ ) te postotak kristalnosti, toplota taljenja, specifični toplinski kapacitet, oksidativno/toplinska stabilnost, brzina i stupanj umreženja, kinetika reakcije te čistoća uzorka (slika 9).<sup>10</sup>



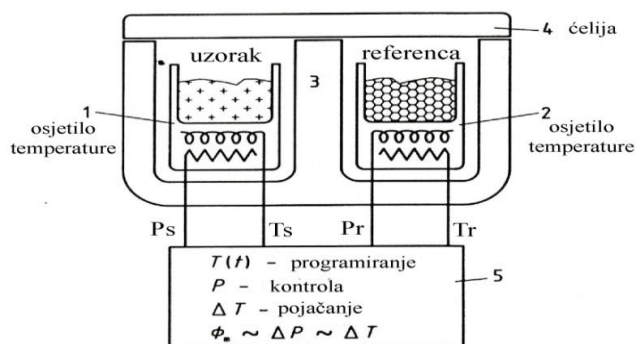
Slika 9. Prikaz DSC krivulje<sup>11</sup>.

S obzirom na princip rada razlikuju se dva osnovna tipa DSC instrumenta:

- Kompenzacijski diferencijalni pretražni kalorimetar,
- Diferencijalni pretražni kalorimetar s toplinskim tokom

#### 2.4.1.1. Kompenzacijski diferencijalni pretražni kalorimetar

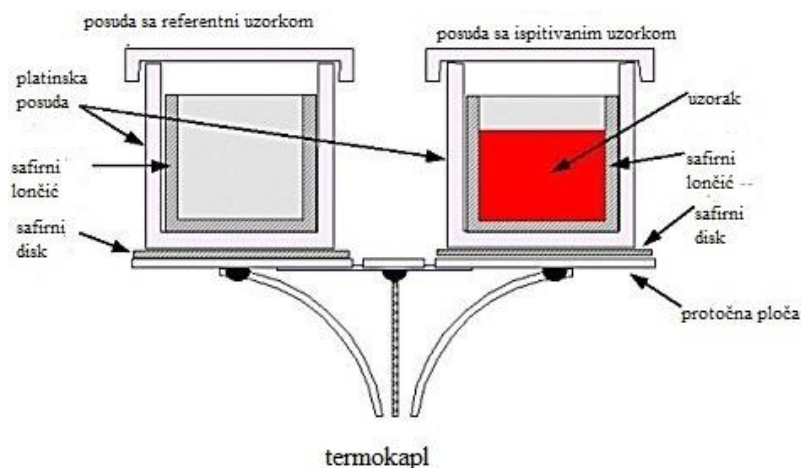
Kompenzacijski diferencijalni pretražni kalorimetar (slika 10) sastoji se od „pećnice“ unutar koje je smješten nosač za ispitivani i referentni (prazna Al posudica) uzorak. Obje pećnice zagrijavaju se zasebno svaka svojim grijačem. Uzorak se zagrijava kontroliranim temperaturnim programom, dok referentni dio nastoji pratiti zadani program. Ukoliko tijekom zagrijavanja materijal prolazi kroz faznu transformaciju za koju je potrebno dovesti toplinu uzorku (endotermna reakcija) ili se toplina oslobađa tijekom transformacije (egzotermna reakcija), dolazi do stvaranja temperaturne razlike između uzorka i referentnog materijala. Temperaturna razlika istovremeno je i mjerni signal i ulaz kontrolnog kruga kojim se kompenzira toplinski tok doveden ili odveden iz materijala, povećanjem ili sniženjem snage grijača. Kod ovog tipa DSC-a mjeri se kompenzacijska snaga grijača potrebna da se sustav održi u ravnoteži, koja je upravo proporcionalna mjerenoj promjeni energije u materijalu.



**Slika 10.** Kompenzacijski diferencijalni pretražni kalorimetar.

#### 2.4.1.2. Diferencijalni pretražni kalorimetar s toplinskim tokom

Diferencijalni pretražni kalorimetar s toplinskim tokom (slika 11) ima jedan grijač kojim se povisuje temperatura u obje ćelije. Male promjene u temperaturi koje nastanu zbog endotermnih/egzotermnih utjecaja u uzorku bilježe se u funkciji programirane temperature. Površina ispod endotermnog ili egzotermnog pika proporcionalna je količini utrošene ili oslobođene topline.

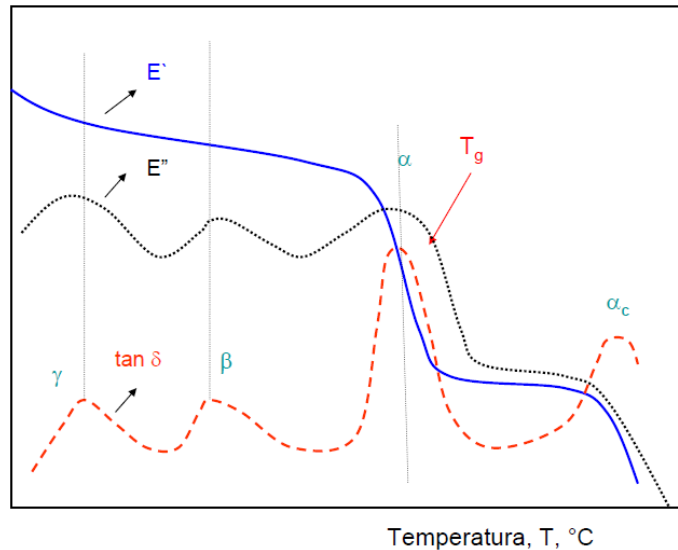


**Slika 11.** DSC s toplinskim tokom<sup>12</sup>.

#### 2.4.2. Dinamička mehanika analiza

Dinamička mehanička analiza je tehnika kojom se prati deformacija materijala ovisno o temperaturi ili vremenu. Daje nam uvid u reološko ponašanje krutih polimernih materijala te opisuje njihovo dinamičko-mehaničko ponašanje. Instrument kojim provodimo ovu analizu zove se dinamičko mehanički analizator. Na njemu se uzorak mehanički deformira i mjeri odziv, tj. odgovor materijala. Deformacija je sinusoidalna i može biti u funkciji temperature ili vremena. Primjena ove tehnike je u određivanju viskoelastičnih svojstava, tj. modula, pokretljivosti makromolekula i u razvoju odnosa struktura-morfologija. Zbog primjene, često su mehanička svojstva važnija od fizikalnih i kemijskih svojstava polimera.

Krivulja modula gubitka,  $E''/T$ , (slika 12) pokazuje maksimume različite intenzivnosti, vezane uz relaksacije kinetičkih jedinica u polimeru. Maksimalnu intenzivnost pokazuje prijelaz vezan uz staklišće. Sekundarni relaksacijski prijelazi vezani uz gibanje manjih kinetičkih jedinica manjih su inteziteta i javljaju se pri nižim temperaturama od staklišća. Kod kristalnih polimera, u području temperatura između staklišća i tališta, javlja se relaksacijski prijelaz vezan uz molekulska gibanja amorfnih lanaca unutar kristalnih struktura.<sup>13</sup>



**Slika 12.** DMA spektar.

Primarne viskoelastične funkcije su :

- Modul pohrane  $E'$  - vezan je uz svojstva elastične komponente, proporcionalan je pohranjenoj energiji koja se pri periodičkoj deformaciji vraća kao mehanička energija
- Modul gubitka  $E''$ -komponenta naprezanja vezana je uz viskoznu komponentu, te je proporcionalan izgubljenoj mehaničkoj energiji u obliku topline.
- Kut faznog pomaka  $\tan \delta$  - omjer modula gubitka i modula pohrane, pokazatelj viskoelastičnosti materijala ( $\tan \delta = E''/E'$ )

Sekundarne viskoelastične funkcije su :

- puzanje
- oporavak

### 2.4.3. Mehanička kidalica

Univerzalna mehanička kidalica koristi se za mehanička ispitivanja rastezne čvrstoće, cijepanja, odvajanja, smika, relaksacije i histereze. Uređajem se upravlja preko računala koje je opremljeno odgovarajućim programima. Svaka kidalica se sastoji od uređaja za nametanje opterećenja, uređaja za mjerenje sile, uređaja za mjerenje deformacije ispitanog materijala, te uređaja za ispis dijagrama naprezanja  $F-\Delta L$ .

Kidalicom se određuju mehaničke karakteristike uzorka, u područjima istraživanja i razvoja, kontrole kvalitete i kontrole proizvoda.<sup>14</sup>

### 2.4.4. Pretražni elektronski mikroskop

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) je tehnika za kemijsku analizu malih područja čvrstih uzoraka u kojoj se X zrake emitiraju pomoću fokusirajućeg elektronskog snopa. Slike nastaju pretraživanjem površine uzorka elektronskim snopom te se oblikuju pomoću elektronskog detektora na ekranu. Pomoću sistema elektromagnetskih leća elektroni se usmjeravaju prema površini uzorka, a razlučivanje i dubina prodiranja ovise o naponu, materijalu i veličini presjeka snopa na mjestu dodira s uzorkom. Promjer fokusirajućeg elektronskog snopa je 5 nm, a struja snopa je oko 10-11 A. Upadni elektroni se vraćaju bilo kao primarno raspršeni prema natrag ili kao sekundarno raspršeni koji se najviše koriste za istraživanje površina. Sekundarni elektroni su niskih energija (manje od 50eV) tako da samo oni stvoreni nekoliko nanometara ispod površine uzorka mogu izaći i biti detektirani. Primarni elektroni također mogu pobuditi karakteristično rendgensko zračenje kojima se analizira kemijski sastav uzorka. Uzorci koji nisu vodljivi moraju se presvući tankim slojem vodljivog materijala.<sup>14</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali

Materijali koji su korišteni u ovom radu:

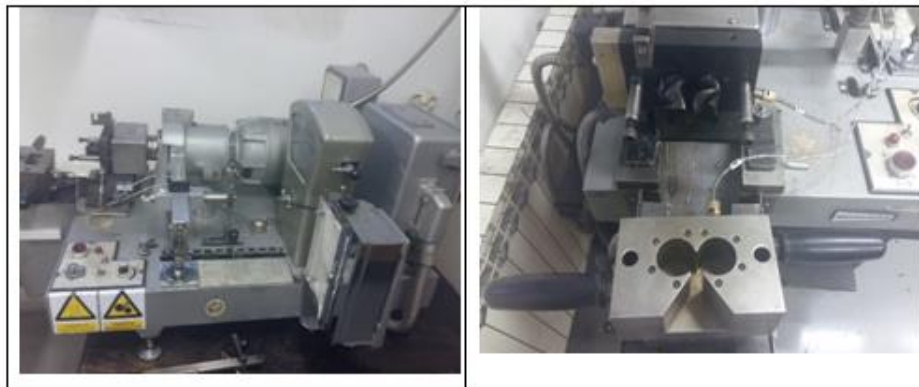
**PCL** - polikaprolakton trgovačkog naziva 2 – oxepanone homopolymer, 6 – caprolactone polymer (molekulske mase 70 000 – 90 000) proizvođača ALDRICH Chemistry.

**CNT** – višestijene ugljikove nanocjevčice (MWCNT) promjera od 10 do 30 nm, čistoća >90%, dužine od 10 do 30  $\mu\text{m}$  i uz sadržaj COOH od 1,55 mas %, odnosno površinska prekrivenost s obzirom na množinu iznosi 8 – 10 %, proizvođača Chengdu Ogranich Chem. Co., Chinese Academy of Sciences.

**THF** – tetrahidrofuran ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ )-Lach-Ner, molekulska masa 72,11 g/mol, gustoća 0,89 g/cm<sup>3</sup>,  $T_v=65,0-66,65$  °C, indeks loma 1,407-1,408 g/cm.

#### 3.2. Priprava PCL/CNT nanokompozita

Polimerni PCL/CNT nanokompoziti pripremljeni su na dva načina. Prvim načinom pripreme pripremljena su četiri nanokompozita umješavanjem čistog PCL-a s različitim odvagama CNT-a (0,05mas%, 0,1mas%, 0,2mas%, 0,5mas%) u Brabender gnjetilici (slika 13) pri temperaturi 120°C uz brzinu miješanja 60 o/min. Nakon umješavanja provedeno je rezanje kompozita u granule iz kojih su se dobila ispitna tijela prešanjem granula u kalupu na hidrauličkoj preši Fontune, Holland ( SRB 140, EC 320x320NB) (slika 14) pri temperaturi od 140 °C i tlaku od 162,5 kp/m<sup>2</sup>. Drugim načinom pripreme pripremljena su četiri polimerna nanokompozita otapanjem PCL-a i CNT-a u THF-u. CNT (0,05mas%, 0,1mas%, 0,2mas%, 0,3mas%) je dodan u tikvicu u koju je zatim dodano 100 mL THF-a. Tikvica je zatim išla na sonifikator 10 min. Nakon toga, dodan je PCL u tikvicu, te je tikvica stavljena na magnetnu mješalicu gdje se otopina miješala dok se sav PCL nije otopio. Nakon toga, otopine su se izlile u Petrijeve zdjelice, te su one ostavljene u digestoru sve dok sav THF nije ishlapio. Nakon toga, provedeno je rezanje mješavine u granule iz kojih su se dobila ispitna tijela prešanjem granula u kalupu na hidrauličkoj preši Fontune, Holland ( SRB 140, EC 320x320NB) (slika 14) pri temperaturi od 140 °C i tlaku od 162,5 kp/m<sup>2</sup>.



**Slika 13.** Brabender gnjetilica.



**Slika 14.** Hidraulička preša Fortune, Holland.

Nakon pripreme uzoraka provedena je karakterizacija toplinskih svojstava na diferencijalnom pretražnom kalorimetru (DSC analizator Mettler Toledo DSC 822<sup>e</sup>) i dinamičko-mehaničnom analizatoru (DMA 983, TA instrumenta). Mehanička svojstva ispitana su na univerzalnoj mehaničkoj kraljici ZWICK 1445, a morfologija čistog PCL i PCL/CNT nanokompozita na pretražnom elektronskom mikroskopu (FEG SEM QUANTA 250).

### 3.3. Karakterizacija uzoraka

#### 3.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Toplinska svojstva mješavina (staklište ( $T_g$ ), talište ( $T_m$ ), kristalište ( $T_c$ ) i stupanj kristalizacije( $X_c$ )) određena su na DSC instrumentu Mettler Toledo DSC 822<sup>e</sup> (slika 15) u struji dušika. Uzorci (9,5-10,5mg) zagrijavani su od 25 °C do 120 °C brzinom od 10 °C/min i držani na toj temperaturi 10 minuta da se zaboravi toplinska povijest uzorka u postupku pripreme. Uzorci su zatim ohlađeni na -100 °C brzinom od 10 °C/min, nakon čega slijedi zagrijavanje od -100 °C do 120 °C. Iz drugog ciklusa dobivene su vrijednosti faznih prijelaza i entalpija. Hlađenje na niske temperature provedeno je tekućim dušikom.



**Slika 15.** DSC instrument Mettler Toledo DSC 822<sup>e</sup>.



### 3.3.2. Dinamička mehanička analiza

Za mjerenje primarnih viskoelastičnih funkcija, modula pohrane  $E'$  i modula gubitka  $E''$  korišten je dinamičko- mehanički analizator DMA 983 čiji je proizvođač TA instruments (slika 16). Mjerenja se provode na konstantnoj frekvenciji od 1 Hz, pri amplitudi od 0,2 mm. Brzina zagrijavanja je bila 3°C/min, a temperaturno područje se kretalo od -100 °C do 90° C. Dimenzije uzorka bile su 20 mm × 10 mm × 1 mm . Za hlađenje na niske temperature korišten je tekući dušik.



**Slika 16.** DMA 983, TA instrument<sup>15</sup>.

### 3.3.3. Mehanička kidalica

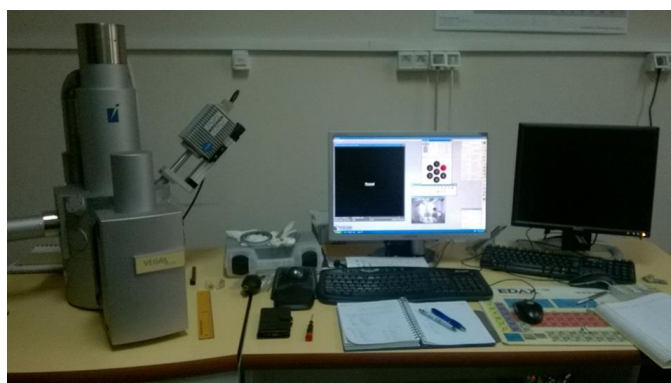
Ispitivanje mehaničkih svojstava provelo se na univerzalnoj mehaničkoj kidalici ZWICK 1445 (slika 17). Uređajem se upravlja preko računala koje je opremljeno odgovarajućim programima. Iz uzoraka dobivenih prešanjem pripravljene su epruvete širine 10 mm i duljine 100 mm te im je mikrometrom izmjerena debljina. U računalni program kojim se upravlja kidalicom uneseni su podaci temperature i vlažnosti zraka, dimenzija epruveta i osnovni parametri materijala. Epruvete su postavljene u čeljusti kidalice, razmaknute 50 mm i podvrgnute rastezanju brzinom 1 mm/min. Mjerenja su provedena pri temperaturi 25 °C. Rezultati su prikazani kao prosječne vrijednosti pet mjerenja za isti uzorak.



**Slika 17.** Univerzalna mehanička kidalica ZWICK 1445.

### **3.3.5. SEM analiza**

SEM tehnika zasniva se na pretraživanju površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona koji pobuđuje elektrone u atomima uzorka. Ispitivanje morfologije PCL i PCL/CNT nanokompozita provedeno je pretražnim elektronskim mikroskopom FEG SEM QUANTA 250 (slika 18). Snimljena je površina uzoraka koja je prethodno naparavana slojem zlata.

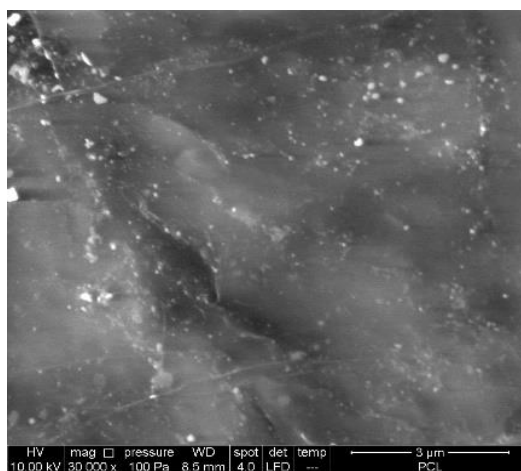


**Slika 18.** Pretražni elektronski mikroskop FEG SEM QUANTA 250.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

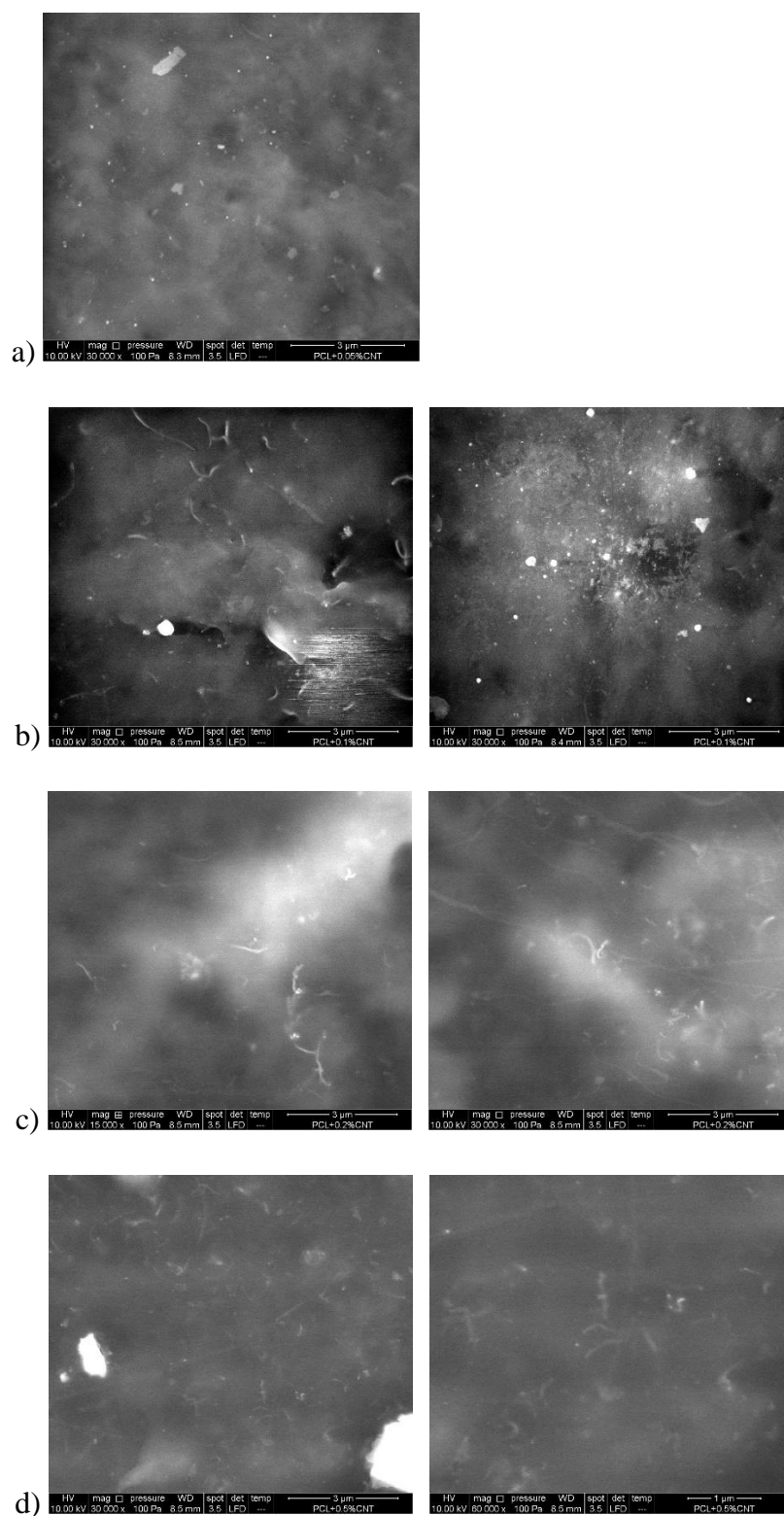
### 4.1. Morfologija PCL i PCL/CNT nanokompozita

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) je jedna od napogodnijih tehnika kojom se karakterizira struktura nekog materijala tj. njegova morfologija. Da bi istražili morfologiju čistog PCL-a i morfologiju PCL/CNT nanokompozita s 0,05mas%, 0,1mas%, 0,2mas% i 0,5mas% CNT-a pripremljenih umiješavanjem u Brabender gnjetilici i otapanjem u THF-u provedena je SEM analiza. Na slici 19 prikazana je morfologija čistog PCL-a uvećana 30000 puta.

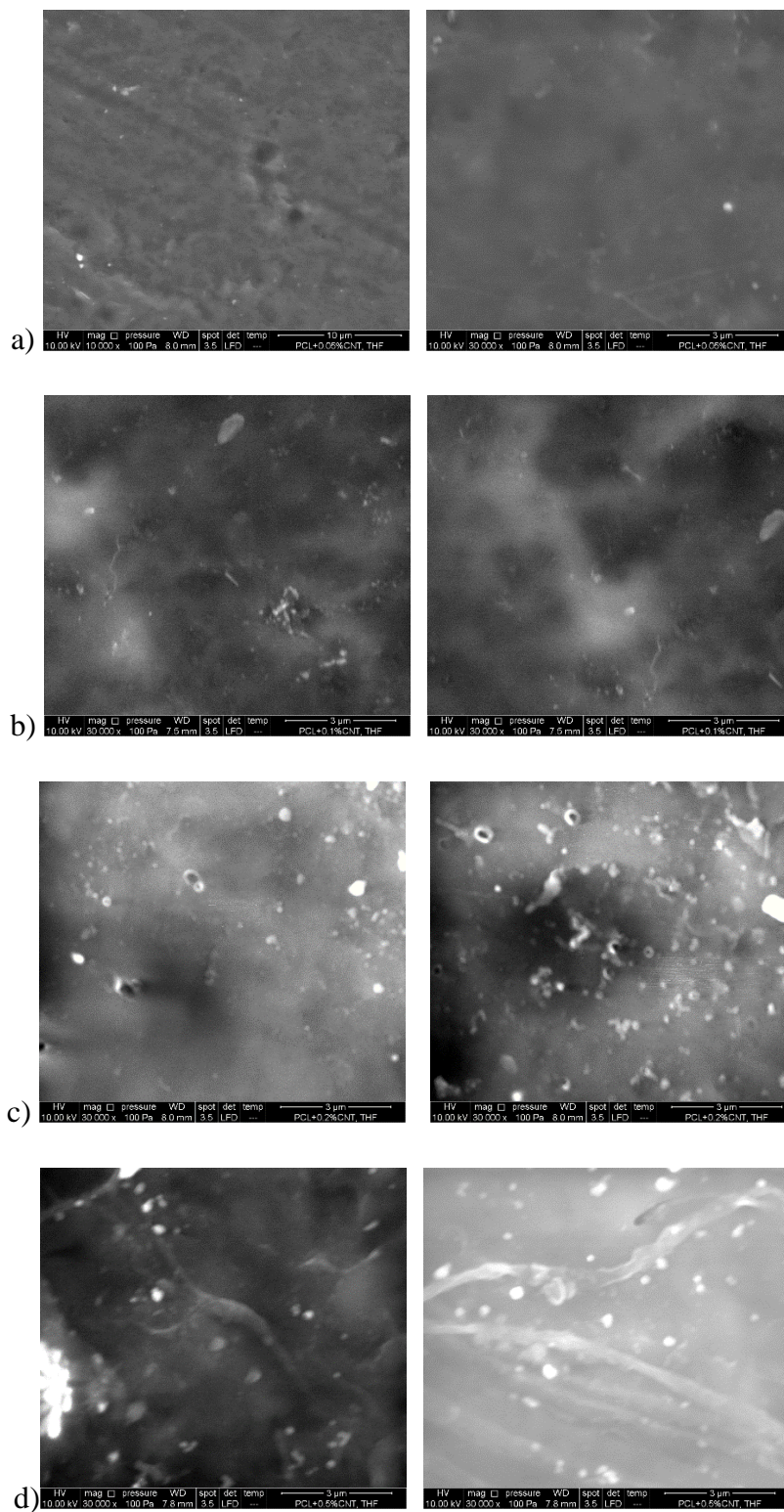


**Slika 19.** SEM mikrograf čistog PCL.

Na SEM mikrografiji površine loma čistog PCL-a može se uočiti hrapava struktura PCL-a kao i pojava malih bijelih kuglica koje mogu biti vezane za nerastaljeni PCL. Na slici 20 i 21 prikazana je morfologija PCL/CNT nanokompozita s različitim mas% CNT-a dobivenih umiješavanjem u Brabender gnjetilici (slika 20) i otapanjem u THFu (slika 21).



**Slika 20.** SEM mikrografi PCL/CNT nanokompozita pripremljenih umiješavanjem u Brabender gnjetilici s a) 0,05 mas% CNT, b) 0,1 mas% CNT, c) 0,2 mas% CNT, d) 0,5 mas% CNT pri različitim uvećanjima.



**Slika 21.** SEM mikrografi PCL/CNT nanokompozita pripremljenih otapanjem u THF-u s a) 0,05 mas% CNT, b) 0,1 mas% CNT, c) 0,2 mas% CNT, d) 0,5 mas% CNT pri različitim uvećanjima.

Na morfologiju polimernih nanokompozita utječe način pripreme što je vidljivo iz slika 20 i 21. Homogenija struktura i bolja dispergiraność CNT-a u PCL-u pokazuje se kod polimernih nanokompozita dobivenih umiješevanjem u Brabender gnjetilici (slika 20). Povećanjem udjela CNT-a također se vidi dobra raspodjela nanocjevčica u PCL. Na mikrofijama PCL/CNT nanokompozita pripravljenih otapanjem u otapalu (slika 21) kod udjela CNT od 0,05 i 0,1 mas% dobivena je homogena struktura, međutim vidljivo je da povećanjem udjela CNT-a dolazi do pojave šupljina i aglomerata koje se upravo javljaju jer se CNT istisnuo na površinu PCL-a što znači da se nije dobro smjestio u njemu.

#### 4.2. Rezultati dobiveni diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je instrumentalna tehnika koja se koristi za karakterizaciju toplinskih svojstava materijala, tj. za određivanje staklišta ( $T_g$ ), kristališta ( $T_c$ ) i tališta materijala ( $T_m$ ). Kako bi se utvrdio utjecaj udjela višestjenih ugljikovih nanocjevčica (MWCNT) i utjecaj načina pripreme (miješanje u taljevini – u Brabender gnjetilici i miješanje u otapalu – THF-u) na fazne prijelaze PCL/CNT nanokompozita, uzorci su hlađeni te grijani u temperaturnom rasponu od -100 do 120 °C.

Ispitivani uzorci snimani su dvostrukim ciklusom zagrijavanja i hlađenja kako bi se zaboravila toplinska povijest pripreme materijala. Fazni prijelazi kao i entalpije zagrijavanja i hlađenja određeni su iz drugog ciklusa zagrijavanja. Stupanj kristalnosti ( $\chi_c$ ), čistog PCL-a i istraživanih PCL/CNT nanokompozita izračunat je prema izrazu (1):

$$\chi_c = \left( \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \times \left( 1 - \frac{\%w_{CNT}}{100} \right)} \right) \times 100 \quad (1)$$

gdje je:

$\Delta H_m$ =specifična entalpija taljenja očitana iz rezultata DSC mjerenja

$\Delta H_m^0$ =specifična entalpija taljenja za 100% kristalan PCL

$\%w_{CNT}$ = maseni udio CNT-a

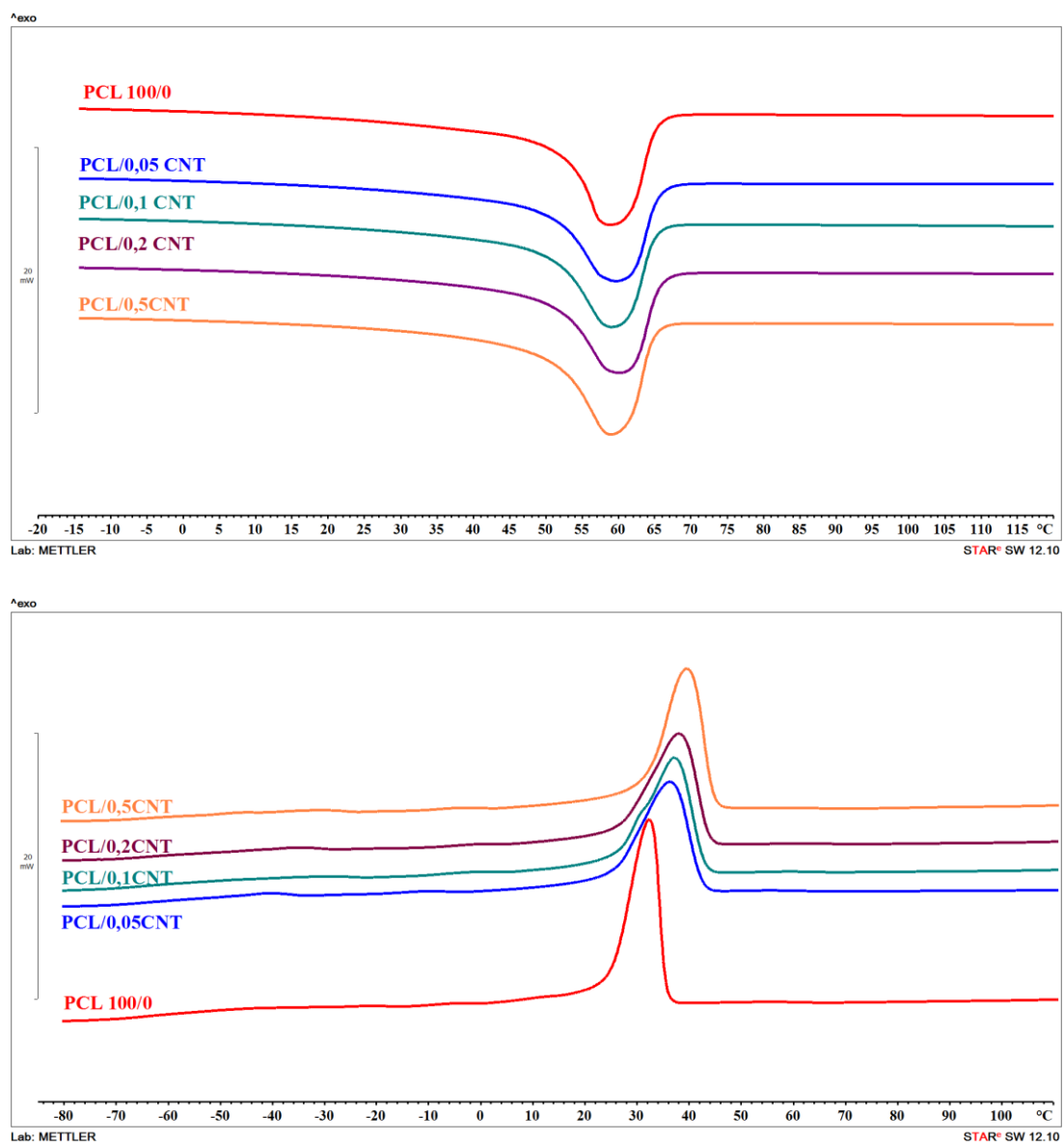
Specifična entalpija taljenja za PCL iznosi 142 J/g.<sup>16,17</sup>

Na slikama 22 i 23 dani su DSC termogrami kristalizacije i taljenja čistog PCL i PCL/CNT nanokompozita dobivenih u Brabender gnjetilici i u otopini THF-a. Egzotermni i endotermni prijelazi na krivuljama ukazuju na djelomičnu kristalastu strukturu PCL-a. Svojstva djelomično kristalnih polimera vezana su za stupanj kristalnosti i veličinu kristalita.<sup>18</sup>

Iz tablice 1 vidljivo je da čisti PCL ima talište na 57,5 °C. Dodatkom CNT-a u PCL, temperature taljenja kod svih pripremljenih nanokompozita rastu, ali se nisu značajno promijenile povećanjem udjela CNT-a. Iz rezultata DSC mjerenja za čisti PCL (tablica 1) vidljivo je da dodatak CNT-a utječe na kristalište PCL-a te se ono pomiče na veće vrijednosti temperature.

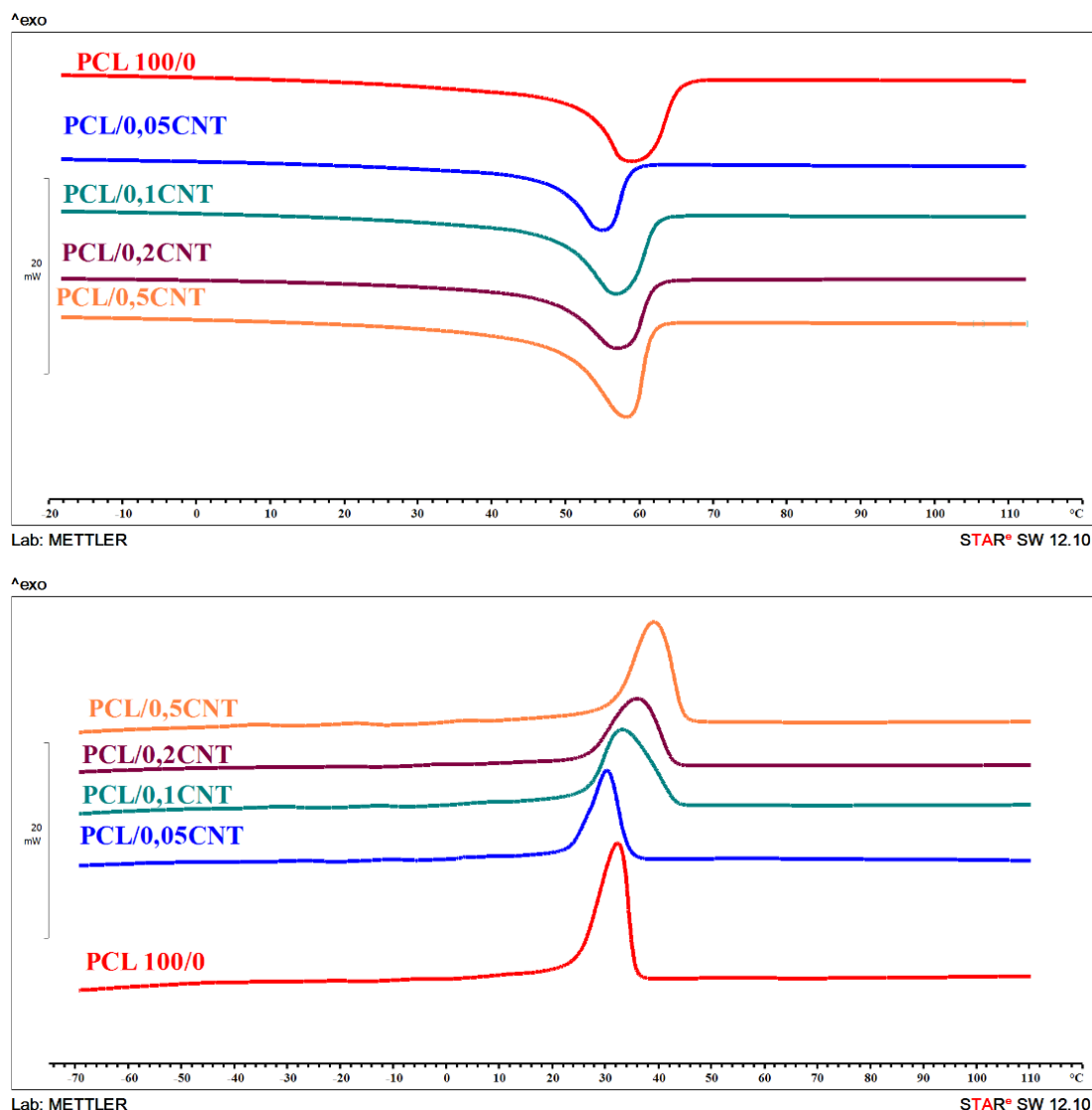
U tablici 1 prikazana su tališta ( $T_m$ ) i kristališta ( $T_c$ ) te promjene entalpije taljenja ( $\Delta H_m$ ) za čisti PCL i PCL/CNT nanokompozite iz kojih je izračunat stupanj kristalnosti čistog PCL-a i PCL/CNT nanokompozita. Navedeni parametri očitani su iz DSC krivulja zagrijavanja (slika 22) i hlađenja (slika 23) za različite udjele PCL/CNT nanokompozita.

Na svim krivuljama zagrijavanja javlja se endotermni prijelaz vezan za taljenje kristalne faze PCL-a. Entalpija taljenja PCL-a u PCL/CNT nanokompozitima povećava se povećanjem udjela CNT-a zbog njegovog nukleacijskog učinka. Rezultati dobiveni za stupanj kristalnosti pokazuju da dodatak CNT-a u udjelima od 0,1% CNT-a do 0,5% CNT-a povećava stupanj kristalnosti PCL-a što je posljedica smještanja CNT-a u kristalnu fazu PCL-a i njegovog nukleacijskog djelovanja.



**Slika 22.** DSC krivulje zagrijavanja i hlađenja za PCL i PCL/CNT nanokompozite dobivenih umiješavanjem u Brabender gnjetilici.





**Slika 23.** DSC krivulje zagrijavanja i hlađenja za PCL i PCL/CNT nanokompozite dobivenih umiješavanjem u THF-u.

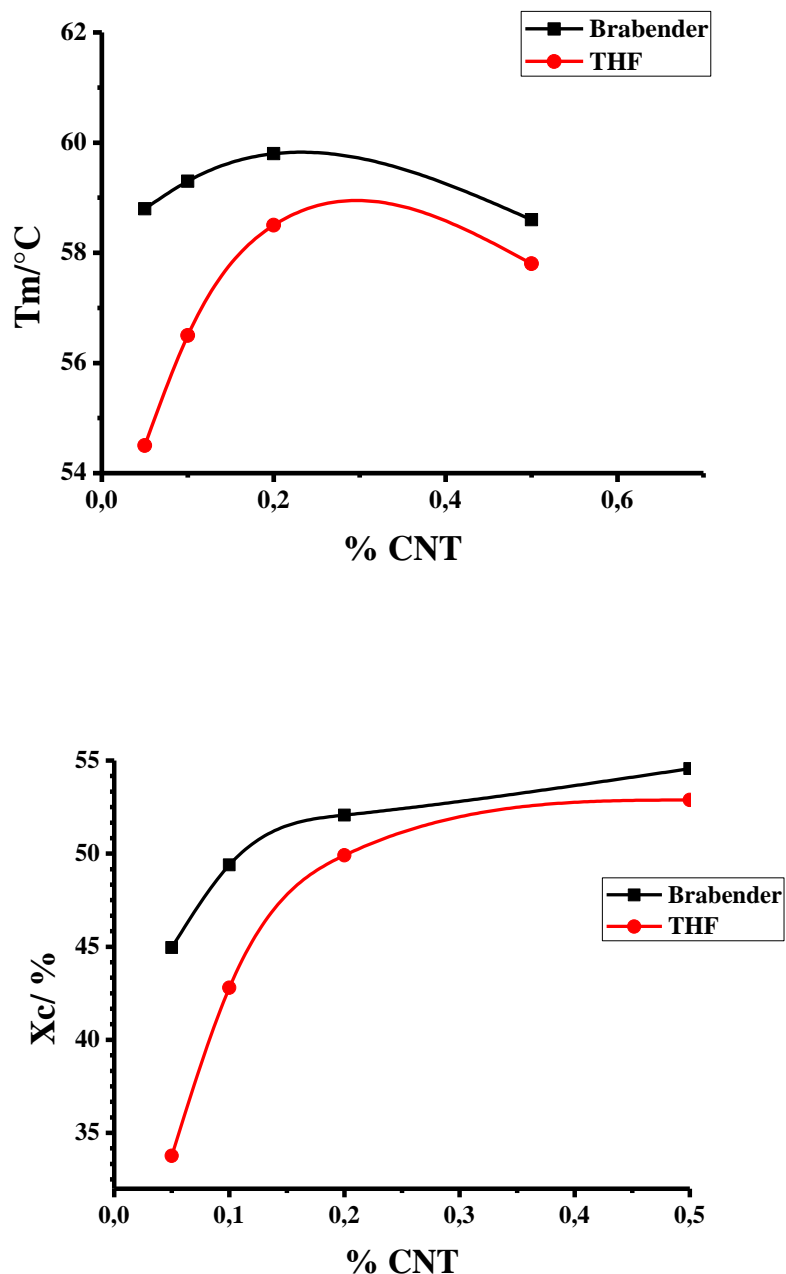
Usporedba nanokompozita PCL/CNT dobivenih umiješavanjem u Brabender gnjetilici (slika 22) s nanokompozitima dobivenim miješanjem u otapalu (slika 23) pokazuje smanjenje  $T_m$  do udjela CNT-a od 0,1 mas %, kod udjela CNT-a od 0,2 i 0,5 mas % dolazi do porasta  $T_m$ , ali se temperatura značajno ne mijenja u odnosu na čisti PCL.

Vrijednosti  $T_m$  PCL/CNT nanokompozita pripremljenih u otapalu su niže u usporedbi s  $T_m$  dobivenih umiješavanjem u Brabender gnjetilici.

Ovo smanjenje  $T_m$  kod udjela CNT od 0,05 i 0,1 mas % CNT-a može se objasniti nastankom manje savršenih kristala u odnosu na čisti PCL.

Ovo ponašanje može se dovesti u vezu s nastajanjem više heterogene nukleacije koja smanjuje savršenost kristala u PCL/CNT nanokompozitima.

Isti trend dobiven je i za  $T_c$ , stupanj kristalnosti koji raste povećanjem udjela CNT-a (slika 24), ali je manji u odnosu na  $\chi_c$  PCL/CNT nanokompozita dobivenih miješanjem u Brabender gnjetilici. Može se zaključiti da miješanje u taljevini poboljšava proces kristalizacije.

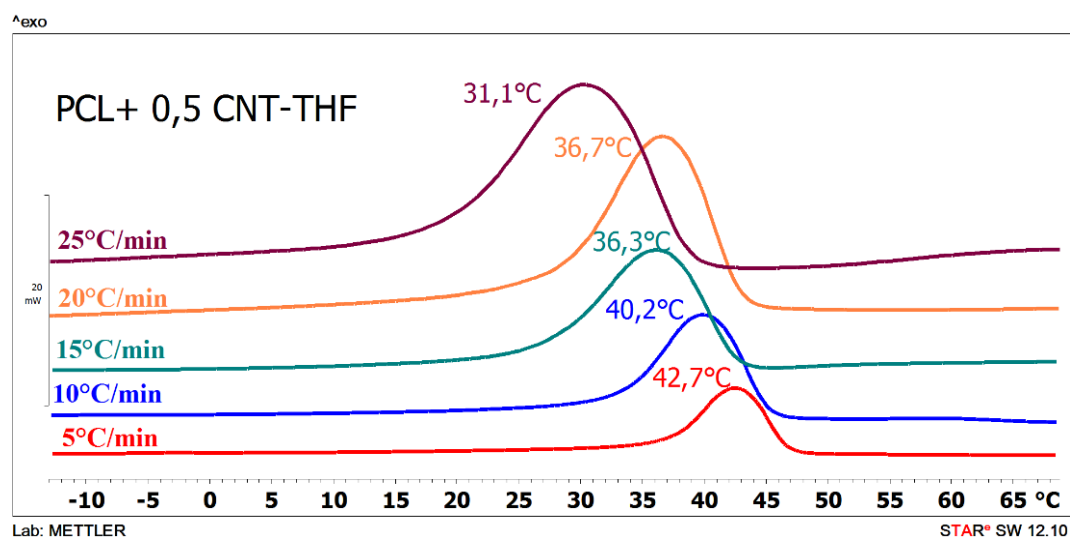
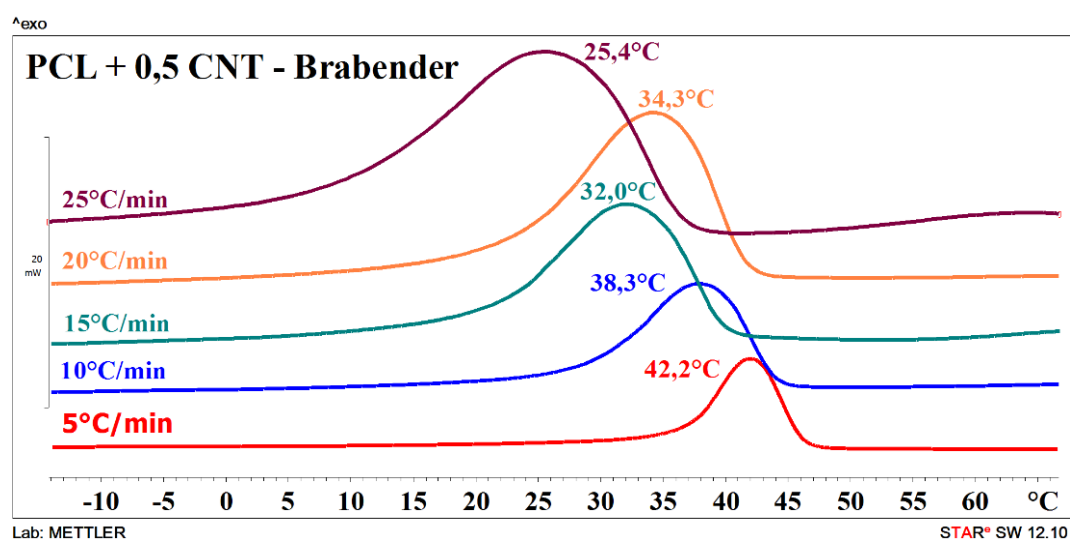
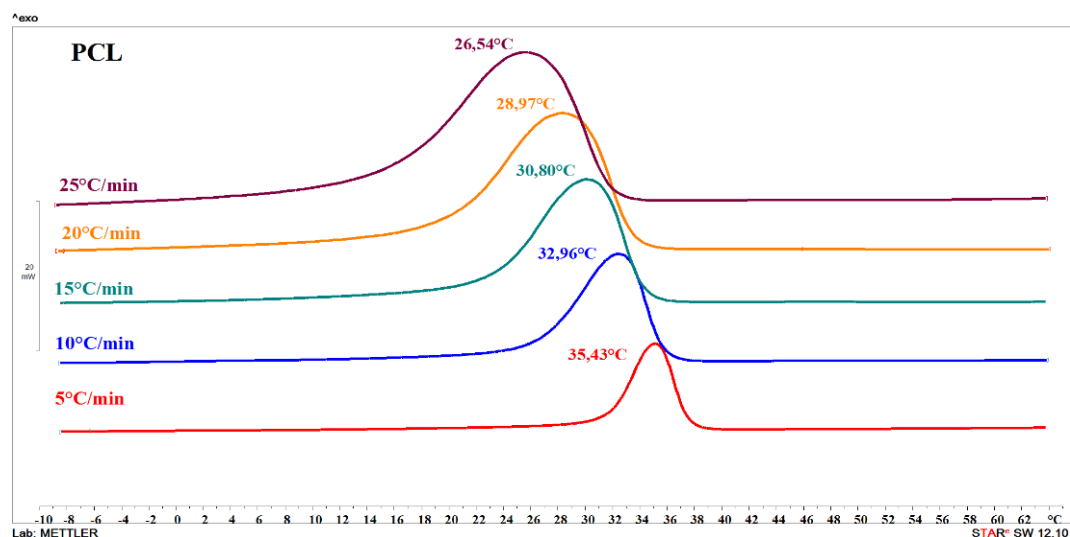


**Slika 24.** Vrijednosti temperature taljenja i stupnja kristalnosti u ovisnosti o udjelu CNT-a.

**Tablica 1.** Karakteristične vrijednosti dobivene diferencijalno pretražnom kalorimetrijom za čisti PCL i PCL/CNT nanokompozite dobivene umiješavanjem u Brabender gnjetilici i THF-u

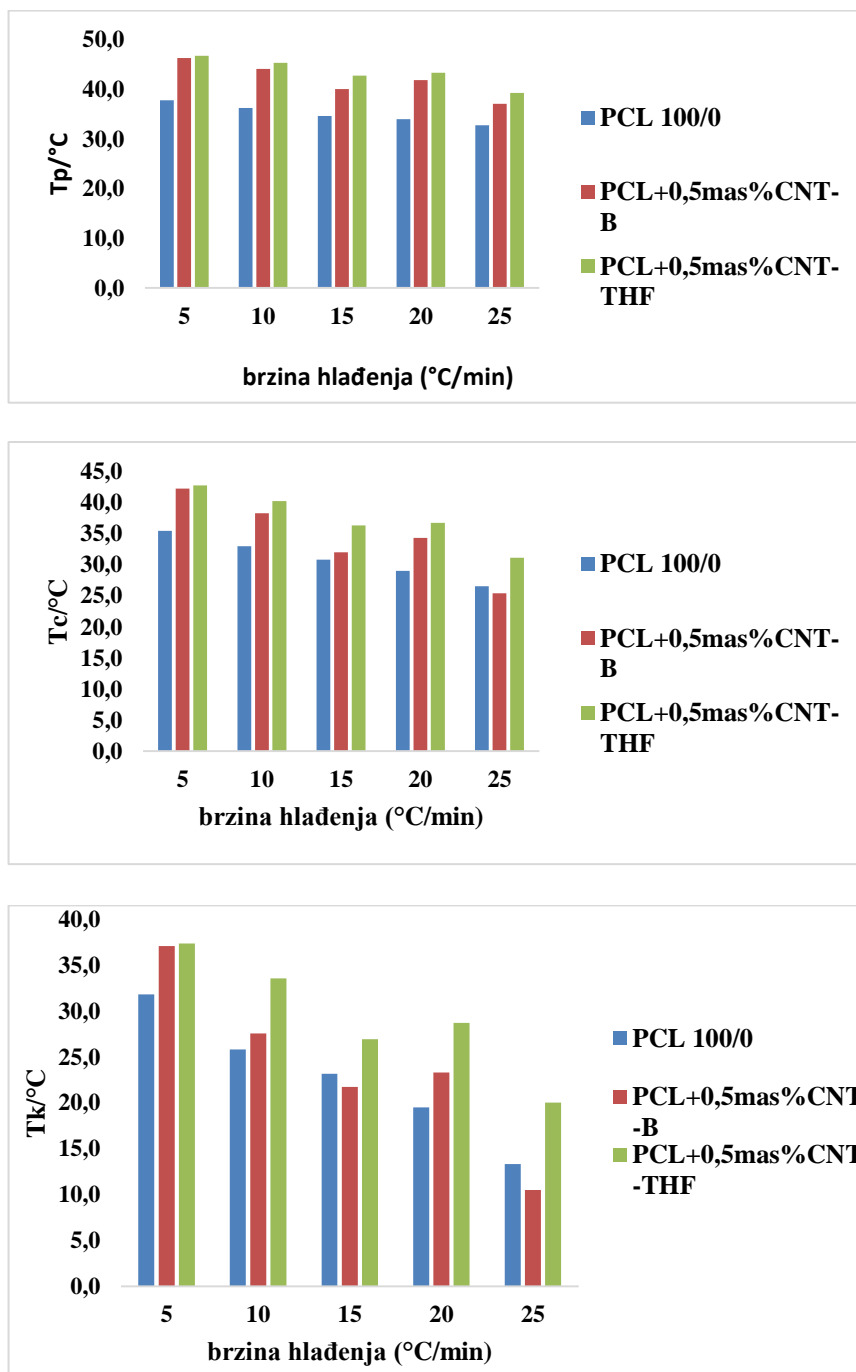
<b>Uzorak</b>	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>m</sub> (Jg<sup>-1</sup>)</b>	<b>χ<sub>c</sub> (%)</b>
<b>PCL 100/0</b>	57,5	24,9	55,64	39,2
<b>PCL/0,05 CNT Brabender</b>	59,3	36,6	69,06	44,95
<b>PCL/0,1 CNT Brabender</b>	58,8	37,5	70,12	49,39
<b>PCL/0,2 CNT Brabender</b>	59,8	38,3	73,86	52,07
<b>PCL/0,5 CNT Brabender</b>	58,6	39,9	77,10	54,56
<b>PCL/0,05 CNT THF</b>	54,5	30,5	47,92	33,76
<b>PCL/0,1 CNT THF</b>	56,5	33,5	60,71	42,79
<b>PCL/0,2 CNT THF</b>	58,5	38,3	70,73	49,91
<b>PCL/0,5 CNT THF</b>	57,8	39,6	74,72	52,88

Na slici 25 prikazani su egzotermi neizotermne kristalizacije pri pet različitih brzina hlađenja (5, 10, 15, 20, 25 °C/min) za čisti PCL i nanokompozit s najvećim udjelom CNT-a (PCL+ 0,5 mas % CNT nanokompozit).



**Slika 25.** Egzotermi kristalizacije dobiveni na različitim brzinama hlađenja za PCL i PCL+0,5mas% CNT nanokompozit dobivenog umiješavanjem u Brabender gnjetilici i THF-u.

Vrijednosti temperatura početka kristalizacije ( $T_p$ ), temperatura kristalizacije ( $T_c$ ) i temperatura kraja kristalizacije ( $T_k$ ) dobivene iz krivulja na slici 25 prikazane su u tablici 2 i na slici 26.



**Slika 26.** Ovisnost temperatura početka kristalizacije ( $T_p$ ), kraja kristalizacije ( $T_k$ ) i temperatura kristalizacije ( $T_c$ ) za različite brzine hlađenja za čisti PCL i PCL+0,5mas% CNT nanokompozite dobivene umiješavanjem u Brabender gnjetilici i THF-u.

Dobiveni rezultati pokazuju da dolazi do porasta  $T_p$ ,  $T_c$  i  $T_k$  u PCL/CNT nanokompozitu dobivenom umiješavanjem u Brabender gnjetilici i THF-u. Ovaj porast temperatura vezan je za raniji početak procesa kristalizacije kao i duže vrijeme kristalizacije u prisustvu CNT-a (tablica 3). Kod istih brzina kristalizacije PCL proces kristalizacije PCL počinje kasnije u odnosu na nanokompozite, ali je potrebno kraće vrijeme za kristalizaciju što govori o bržoj kristalizaciji PCL. Dobiveni rezultati neizotermne kristalizacije pokazuju da CNT djeluju kao nukleacijski agens za kristalizaciju lanaca PCL-a.<sup>19,20,21</sup>

**Tablica 2.** Temperature početka kristalizacije, maksimalne kristalizacije i kraja kristalizacije za različite brzine hlađenja za čisti PCL i PCL+0,5mas% CNT nanokompozite dobivenih umiješavanjem u Brabender gnjetilici i THF-u

Uzorak	$T_p$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_k$ (°C)
PCL 100/0 5°C/min	37,8	35,4	31,8
PCL 100/0 10°C/min	36,3	33,0	25,8
PCL 100/0 15°C/min	34,6	30,8	23,1
PCL 100/0 20°C/min	34,1	29,0	19,5
PCL 100/0 25°C/min	32,8	26,5	13,3
PCL/0,5 CNT-Brabender 5°C/min	46,4	42,2	37,1
PCL/0,5 CNT-Brabender 10°C/min	44,2	38,3	27,6
PCL/0,5 CNT-Brabender 15°C/min	40,1	32,0	21,7
PCL/0,5 CNT-Brabender 20°C/min	41,9	34,3	23,3
PCL/0,5 CNT-brabender 25°C/min	37,1	25,4	10,5
PCL/0,5 CNT-THF 5°C/min	46,8	42,7	37,4
PCL/0,5 CNT-THF 10°C/min	45,4	40,2	33,6
PCL/0,5 CNT-THF 15°C/min	42,8	36,3	26,9
PCL/0,5 CNT-THF 20°C/min	43,4	36,7	28,7
PCL/0,5 CNT-THF 25°C/min	39,3	31,1	20,0

Ukupno vrijeme kristalizacije za PCL i PCL+0,5mas% CNT nanokompozite dobivenih umiješavanjem u Brabender gnjetilici i u THF-u dobiveno je preko izraza (2) i prikazano je u tablici 3.

$$t_{krist} = \frac{T_p - T_k}{\phi} \quad (2)$$

gdje je:

$T_p$ - temperatura početka kristalizacije

$T_k$ - temperatura kraja kristalizacije

$\phi$ - brzina hlađenja.

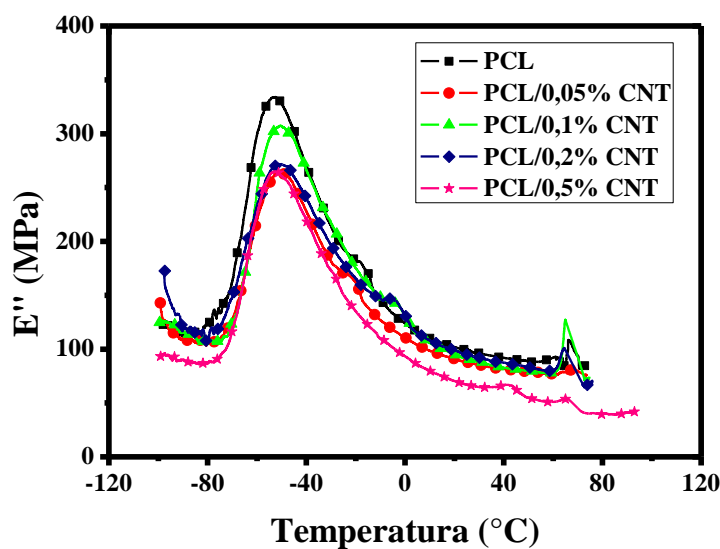
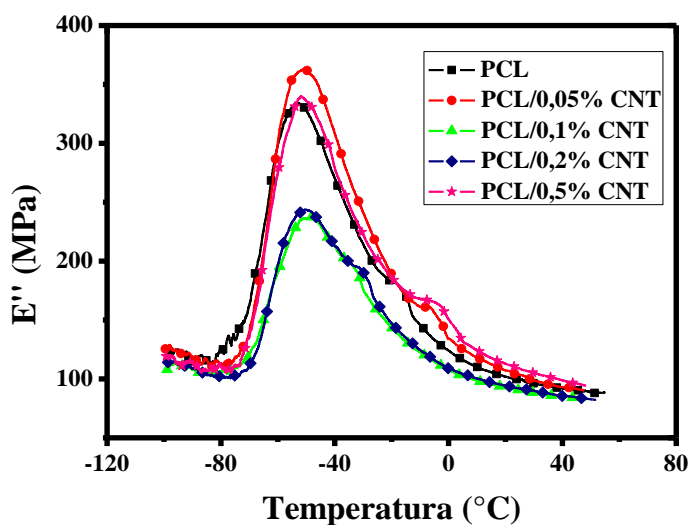
**Tablica 3.** Vrijeme kristalizacije za različite brzine hlađenja čistog PCL-a i PCL+ 0,5 mas % CNT nanokompozita dobivenih umiješavanjem u Brabender gnjetilici i THF-u

Brzina hlađenja (°C/min)	t <sub>kristalizacije</sub> (min)		
	PCL	PCL+0,5mas% CNT Brabender	PCL+0,5mas% CNT THF
<b>5</b>	1,20	1,86	1,90
<b>10</b>	1,05	1,66	1,18
<b>15</b>	0,76	1,25	1,04
<b>20</b>	0,73	0,93	0,74
<b>25</b>	0,77	1,06	0,77

Vrijeme kristalizacije raste za sve PCL+0,5mas% CNT nanokompozite porastom brzine hlađenja u usporedbi s čistim PCL. Viša vrijednost vremena kristalizacije ukazuje da je vrijeme potrebno za ukupni proces kristalizacije odnosno rast kristala u prisutnosti CNT-a duže.

#### 4.2. Rezultati dinamičke mehaničke analize i mehaničke kidalice

Dinamičkom mehaničkom analizom dobiven je modul gubitka ( $E''/T$ ) u ovisnosti o temperaturi za sve ispitane uzorke. Krivulje modula gubitka u ovisnosti o temperaturi za čisti PCL i PCL/CNT nanokompozite dobivene s oba načina pripreme prikazane su na slici 27. Vrijednosti očitane iz maksimuma relaksacijskih krivulja unesene su u tablicu 4. Iz modula gubitka ( $E''$ ) očitano je staklište ( $T_g$ ) na osnovi kojega je određen utjecaj CNT na pokretljivost amorfne faze PCL-a.



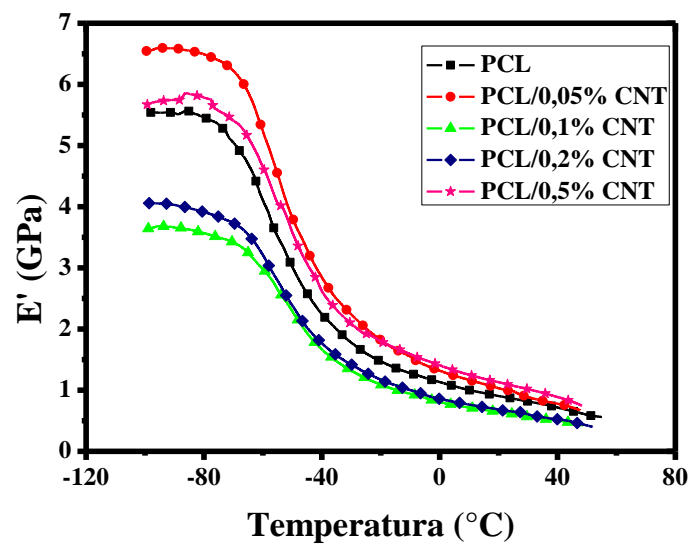
**Slika 27.** Krivulja modula gubitka u ovisnosti o temperaturi za PCL i PCL/CNT nanokompozite pripravljene u a) Brabender gnjetilici i b) THF-u.



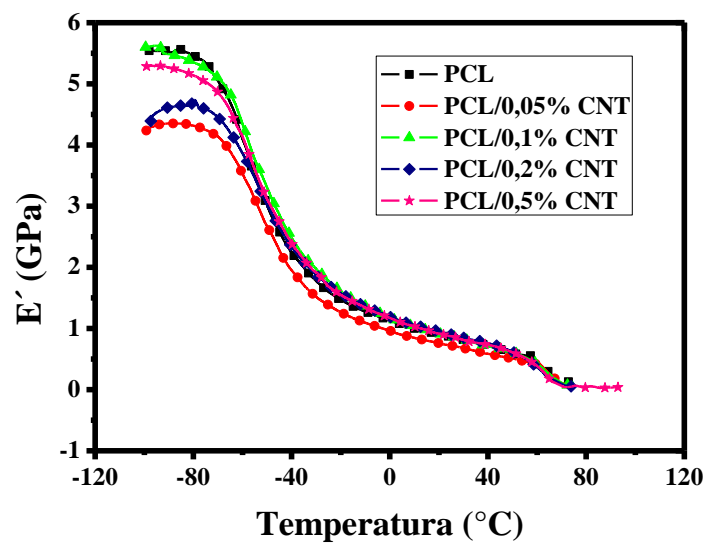
Kod čistog PCL javlja se staklišće na  $-52,9\text{ }^{\circ}\text{C}$  (tablica 4). Dodatkom CNT-a u PCL, vidljivo je da se vrijednosti  $T_g$  PCL-a povisiju za  $2\text{--}3\text{ }^{\circ}\text{C}$  što znači da je došlo do interakcija između PCL-a i CNT-a. Interakcije između čestica punila i polimera, kao i smještanje punila u amorfnu fazu PCL smanjuju pokretljivost polimernog lanca.

Na krivuljama  $E''/T$  javlja se mali relaksacijski maksimum  $\alpha_h$  kao rame na krivuljama na temperaturama višim od  $T_g$ . Ovaj relaksacijski maksimum vezan je za kristalnu fazu unutar amorfne faze PCL i vidljivo je da se intenzitet  $\alpha_h$  maksimuma povećava porastom udjela CNT uslijed nukleacijskog utjecaja nanocjevčica, koji je dokazan DSC mjerenjem.

Na slici 28 prikazane su krivulje modula pohrane u ovisnosti o temperaturi za čisti PCL i PCL/CNT nanokompozite pripremljene u Brabender gnjetilici i u otopini THF. Vrijednosti modula pohrane dobivene na  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  prikazane su u tablici 4. Iz tablice 4 vidljivo je da dodatkom nanocjevčica i povećanjem njihovog udjela dolazi do porasta modula pohrane, odnosno krutosti PCL/CNT nanokompozita. Ovo ponašanje može se dovesti u vezu s porastom stupnja kristalnosti u svim PCL/CNT nanokompozitima što je dokazano DSC mjerenjem.



a)



b)

**Slika 28.** Krivulja modula pohrane u ovisnosti o temperaturi za PCL/CNT nanokompozite pripremljene u a) Brabender gnjetilici i b) THF-u.

**Tablica 4.** Prikaz rezultat dobivenih DMA tehnikom

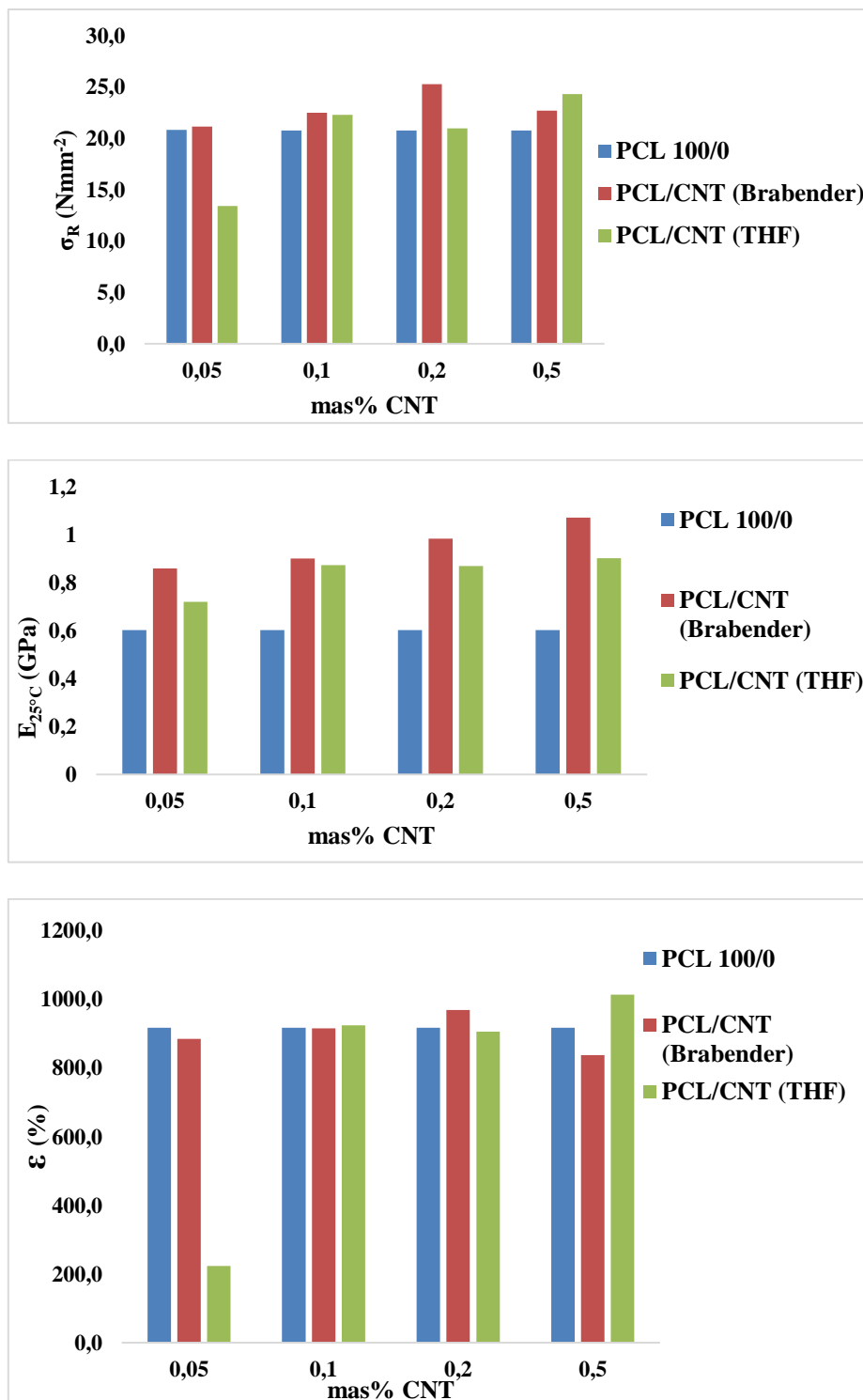
<b>Uzorak</b>	<b>Tg E'' (°C)</b>	<b>E<sub>25°C</sub> (GPa)</b>	<b>α<sub>h</sub> (°C)</b>	<b>σ<sub>R</sub> (Nmm<sup>-2</sup>)</b>	<b>ε<sub>R</sub> (%)</b>
<b>PCL 100/0</b>	-52,3	0,6033	-18,3	20,84	917,43
<b>PCL/0,05CNT Brabender</b>	-50,6	0,8603	-6,3	21,18	884,97
<b>PCL/0,1CNT Brabender</b>	-49,00	0,9016	-34,0	22,52	915,50
<b>PCL/0,2CNT Brabender</b>	-50,3	0,9841	-31,5	25,31	968,51
<b>PCL/0,5CNT Brabender</b>	-51,1	1,0720	-3,7	22,72	873,83
<b>PCL/0,05CNT THF</b>	-50,3	0,7207	-23,0	13,44	223,49
<b>PCL/0,1CNT THF</b>	-49,9	0,8738	-3,8	22,32	924,06
<b>PCL/0,2CNT THF</b>	-52,3	0,8699	-29,6	20,98	905,52
<b>PCL/0,5CNT THF</b>	-50,2	0,9029	-5,0	24,34	1013,60

Mehanička svojstva polimernih nanokompozita određivana su testom jednoosnog istezanja, kako bi se istražio utjecaj dodataka ugljikovih nanocjevčica na ponašanje materijala odnosno PCL-a pod djelovanjem vanjske sile. Eksperiment se provodio na mehaničkoj kidalici, kao što je opisano u eksperimentalnom dijelu.

Iz krivulje naprezanja-istezanja očitane su vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja za čisti PCL i PCL/CNT nanokompozite pripremljene iz taljevine i otopine THF. Očitane vrijednosti prikazane su u tablici 4.

Iz dobivenih rezultata možemo zaključiti da je PCL dosta čvrst materijal, jer ima visoku prekidnu čvrstoću, međutim vrijednost prekidnog istezanja iznosi 917%, što nam ukazuje na to da je materijal dosta rastezljiv i žilav.

Na slici 29 prikazana je ovisnost modula pohrane (krutosti- $E'$ ), prekidne čvrstoće ( $\sigma_b$ ) i prekidnog istezanja ( $\epsilon$ ) o udjelu CNT za nanokompozite pripremljene iz taljevine i otopine. Vrijednosti su prikazane u tablici 4. Iz krivulja i tablice vidljivo je da dolazi do porasta prekidne čvrstoće i modula krutosti povećanjem udjela CNT kod oba načina pripreme. Ovo povećanje čvrstoće i modula krutosti PCL nanokompozita može se dovesti u vezu s porastom stupnja kristalnosti dodatkom CNT koje djeluju kao nukleacijski agensi. Više vrijednosti  $\sigma_b$  i  $E'$  dobivene su pripremom nanokompozita u Brabender gnjetilici.



**Slika 29.** Ovisnost prekidne čvrstoće, modula krutosti i prekidnog istezanja o udjelu CNT-a za PCL/CNT nanokompozite pripremljene u Brabender gnjetilici i THF-u.

## 5. ZAKLJUČAK

- Polimerni nanokompoziti su sustavi koji se sastoje od polimerne matrice (kontinuirana faza) i punila s najmanje jednom dimenzijom reda veličine nanometra (diskontinuirana faza)
- Na morfologiju polimernih nanokompozita utječe način pripreme
- Homogenija struktura i bolja dispergiranoost CNT-a u PCL-u pokazuje se kod polimernih nanokompozita dobivenih umiješavanjem u Brabender gnjetilici
- CNT-a utječe na kristalište PCL-a te se ono pomiče na veće vrijednosti temperature
- Entalpija taljenja PCL-a u PCL/CNT nanokompozitima povećava se povećanjem udjela CNT-a zbog njegovog nukleacijskog učinka
- Rezultati dobiveni za stupanj kristalnosti pokazuju da dodatak CNT-a u udjelima od 0,1% CNT-a do 0,5% CNT-a povećava stupanj kristalnosti PCL-a što je posljedica smještanja CNT-a u kristalnu fazu PCL-a i njegovog nukleacijskog djelovanja
- Vrijednosti  $T_m$  PCL/CNT nanokompozita pripremljenih u otapalu su niže u usporedbi s  $T_m$  dobivenih umiješavanjem u Brabender gnjetilici
- Dobiveni rezultati pokazuju da dolazi do porasta  $T_p$ ,  $T_c$  i  $T_k$  u PCL/CNT nanokompozitu dobivenom umiješavanjem u Brabender gnjetilici i THF-u.
- Kod istih brzina kristalizacije PCL proces kristalizacije PCL počinje kasnije u odnosu na nanokompozite, ali je potrebno kraće vrijeme za kristalizaciju što govori o bržoj kristalizaciji PCL
- Dobiveni rezultati neizotermne kristalizacije pokazuju da CNT djeluju kao nukleacijski agensi za kristalizaciju lanaca PCL-a
- Vrijeme kristalizacije raste za sve PCL+0,5mas% CNT nanokompozite porastom brzine hlađenja u usporedbi s čistim PCL
- Dodatkom CNT-a u PCL, vidljivo je da se vrijednosti  $T_g$  PCL-a povisiu za 2-3 °C što znači da je došlo do interakcija između PCL-a i CNT-a
- Interakcije između čestica punila i polimera, kao i smještanje punila u amorfnu fazu PCL smanjuju pokretljivost polimernog lanca

- Intenzitet  $\alpha_h$  maksimuma povećava se porastom udjela CNT uslijed nukleacijskog utjecaja nanocjevčica
- Dodatkom nanocjevčica i povećanjem njihovog udjela dolazi do porasta modula pohrane, odnosno krutosti PCL/CNT nanokompozita
- Povećanjem udjela CNT kod oba načina pripreme dolazi do porasta prekidne čvrstoće i modula krutosti
- Više vrijednosti  $\sigma_b$  i  $E'$  dobivene su pripremom nanokompozita u Brabender gnjetilici

## 6. LITERATURA

1. Anandhan, S<sup>1</sup>., Bandyopadhyay, S<sup>2</sup>., Polymer nanocomposites: From Synthesis to Applications, National Institute of Technology Karnataka<sup>1</sup>, The University of New South Wales<sup>2</sup>, India<sup>1</sup>, Australia<sup>2</sup>.
2. [http://pubs.rsc.org/services/images/RSCpubs.ePlatform.Service.FreeContent.ImageService.svc/ImageService/Articleimage/2015/RA/c4ra16939e/c4ra16939e-s1\\_hi-res.gif](http://pubs.rsc.org/services/images/RSCpubs.ePlatform.Service.FreeContent.ImageService.svc/ImageService/Articleimage/2015/RA/c4ra16939e/c4ra16939e-s1_hi-res.gif)
3. [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/d/d3/PCL\\_chemical\\_struct.svg/240px -PCL\\_chemical\\_struct.svg.png](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/d/d3/PCL_chemical_struct.svg/240px-PCL_chemical_struct.svg.png)
4. Leja, K., Lewandowicz, G., Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers-a Review, Polish J. of Environ. Stud. Vol. 19, 2(2010), 255-266
5. <http://www.nanoscience.com/applications/education/overview/cnt-technology-overview/>
6. Martin-Juniors, P. A., Alcantara, C. E., Ferreira, A. J., Carbon nanotubes: Directions and Perspectives in Oral Regenerative medicine, J Dent Res 92(7):575-583, 2013.
7. <http://www.nanoscience.com/applications/education/overview/cnt-technology-overview/cnt-synthesis/>
8. [http://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-642-45229-1\\_41](http://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-642-45229-1_41)
9. Govorčin Bajsić E. , Podloga za predavanje iz kolegija „Karakterizacija materijala“ , Toplinska analiza, Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, Zagreb, 2015
10. <http://pslc.ws/macrog/images/dsc08.gif>
11. [https://biochembayern.files.wordpress.com/2013/03/therana\\_depository\\_measurementmethods\\_diffheatfluxscan calorimeter1.jpg](https://biochembayern.files.wordpress.com/2013/03/therana_depository_measurementmethods_diffheatfluxscan calorimeter1.jpg)
12. Govorčin Bajsić E. , Materijali za predavanje iz kolegija „Karakterizacija materijala“ , DMA analiza, Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
13. [http://images.books24x7.com/bookimages/id\\_13534/fig76\\_01.jpg](http://images.books24x7.com/bookimages/id_13534/fig76_01.jpg)
14. Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, Katalog opreme, 52 – 56, Zagreb (2007).
15. 23. R. H. Boyd, Polymer, **26**, 323 (1985).



- 16.** Tsuji H, Ishizaka T., Porous biodegradable polyesters, 3a preparation of porous poly( $\epsilon$ -caprolactone) films from blends by selective enzymatic removal of poly(L-lactide), *Macromol Biosci* 2001;1:59-65
- 17.** Crescenzi V, Manzini G, Galzolari G, Borri C, Thermodynamics of fusion of poly- $\beta$ -propiolactone and poly- $\epsilon$ -caprolactone. Comparative analysis of the melting of aliphatic polylactone and polyester chains. *Eur Polym J* 1972;8:449-63
- 18.** Jiang-Ping He, Hua-Ming Li, Xia-Yu Wang, Yong Gao, *European Polymer Journal*, 2006,42,1128.
- 19.** Grady BP, Pompeo F., Shambaugh RL, Resasco DE, *J Phys Chem B*,2002; 106 (239.5852-8)
- 20.** Lincoln Dm, Vaia Ra, Krishnamoorti R., *Macromolecules* 2004;37(12):4554-61
- 21.** Lincoln Dm, Vaia Ra, Wang Zg, Hsiao Bs, Krishnamoorti E, *Polymer* 2001;42(25):9975-85; Lincoln Dm, Vaia Ra, Wang Zg, Hsiao Bs, *Polymer* 2001;42(4):1621-31

## 7. ŽIVOTOPIS

██ Svoje školovanje sam započela 1999. godine u Bjelovaru u IV. Osnovnoj školi Bjelovar. Upisala sam Srednju medicinsku školu 2007. godine u Bjelovaru (smjer : farmaceutski tehničar) koju sam završila 2011. godine. Nakon završetka srednje škole upisala sam studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Stručnu praksu obavila sam u Plivi pod vodstvom mag. chem. Anite Kužić. U srpnju 2015. obranom završnog rada pod nazivom „Razgradnja PP/PCL mješavina bez i s dodatkom nTiO<sub>2</sub>“ uz mentorstvo prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić završavam preddiplomski studij, te stječem akademski naziv prvostupnica inženjerka kemijskog inženjerstva. Dobro poznajem njemački i engleski jezik u govoru i pismu.